

DISS.ETH Nr. 12246

**KONZEPTION UND EINSATZ
IONENSELEKTIVER
BOHRLOCHMESSSONDEN**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Hendrik Rohler
Dipl. Geophys.
geboren am 09.11.1963
in Deutschland

Aufgenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. W. Kinzelbach	REFERENT
Prof. Dr. S. Löw	KORREFERENT

1997

Rohler, Hendrik

Konzeption und Einsatz ionenselektiver Bohrlochmesssonden.

ETH Zürich, Dissertation, 1997

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsschutzgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

ISBN 3-933146-03-8

© 1997, Kassel University Press GmbH, Kassel

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein neues Ein-Bohrloch-Messverfahren zur Aufnahme von Konzentrationstiefenprofilen von Ionen gelöster Salze in einem Grundwasserleiter entwickelt. Dazu wird eine Bohrlochmesssonde (ISE-Sonde) konstruiert. Sie wird die kontinuierliche, während der Sondenfahrt durchgeführte Aufnahme von Konzentrationsprofilen in der Wassersäule eines Bohrlochs ermöglichen.

Es wird eine Eingliederung der neuen Methode in bestehende bohrlochgeophysikalische Messprogramme zur Bestimmung von Wasserleit- und Wassergüteparametern vorgeschlagen. Anhand durchgeführter Feldmessungen wird die gute Übereinstimmung von Konzentrationswerten aus tiefenorientiert gewonnenen Wasserproben und aus den Messwerten der neuen Sonde aufgezeigt.

Profilmessungen in fördernden Messstellen während eines Pumpversuchs liefern die nötigen Daten zur rechnerischen Bestimmung von Schichtkonzentrationsprofilen in einem Grundwasserleiter. Es wird ein robustes mathematisches Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die Berechnungen im Falle stark variierender Ergiebigkeitsprofile entlang der Bohrung gelingt.

Fahrtmessungen in einem eigens konstruierten Bohrlochsimulator, der ein Bohrloch mit Kluftzuflüssen im natürlichen Massstab nachbildet, werden zeigen, dass die Messmethode Schichtkonzentrationsprofile mit einem vertikalen Auflösungsvermögen im Dezimeterbereich abbilden kann.

Quantitative Ausdrücke für verschiedene messtechnisch bedingte Dispersioneffekte, die das Auflösungsvermögen beschränken, werden hergeleitet. Der so gefundene Wert für den Dispersionskoeffizienten des messtechnisch wichtigen Sensorfahreffekts wird durch Messungen mit der ISE-Sonde im Simulator bestätigt.

Es wird die Kombination der ISE-Sondenmessung mit einem speziellen Probenahmeverfahren, dem Dipol-Pumpversuch, diskutiert werden. Das neue Messverfahren kann dabei die Teufenauflösung der im Dipol-Pumpversuch gewonnen Schichtkonzentrationsprofile wesentlich verbessern und im Falle von vorhandenen Ruhestömungen in der Messstelle deren Bestimmung erst möglich machen.

Abstract

In this thesis a new single-well logging technique will be developed to measure depth profiles of dissolved ions in an aquifer. For this purpose a new downhole probe (ISE sonde) has been built. It will allow the continuous measurement of concentration profiles in the borehole water column while the sonde is run down the borehole.

It will be proposed to incorporate this new method into existing borehole geophysical programs which are used to assess principal and water quality related parameters of an aquifer. Actual field measurements will show good agreement between concentration values obtained from both, depth oriented water samples and measurements of the newly developed sonde.

Logs taken in producing wells during a pumping test yield the data necessary to compute layer concentration profiles in an aquifer. A robust mathematical method will be developed to produce such profiles in case of strongly varying depth profiles of specific yield along the borehole.

Depth mode logs taken in a borehole-simulator, which was built particularly to reproduce a borehole with fracture inflow points on a natural scale, will show that the new method is able to reproduce layer concentration profiles with a vertical resolution of the order of a few decimeters.

For various measuring dispersion effects, which inherently limit the vertical resolution of the method, quantitative expressions will be derived. The so found value of the dispersion coefficient related to the important effect of sensor movement (*Sensorfahreffekt*) will be confirmed through ISE-sonde measurements in the simulator.

A combination of ISE-sonde measurements with a specific water sampling technique, namely the dipole pumping test, will be discussed. By that the new logging method can improve the depth resolution of the layer concentration profiles obtained from the dipole pumping test. Moreover, in case of ambient vertical flow in the well, such a combination will just enable one to obtain these profiles.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Gliederung	2
1.3	Feldbeispiel	4
2	Potentiometrische Sensorik	7
2.1	Einführung in die Potentiometrie	7
2.1.1	Die Nernst-Gleichung	9
2.1.2	Die Nikolski-Gleichung	12
2.1.3	Konzentration, Aktivität und Aktivitätskoeffizient	12
2.2	Elektrodenpotentialmessung	14
2.2.1	Silber-Silberchlorid-Bezugselektroden	15
2.2.2	Diffusionsspannung	15
2.2.3	Der Bezugselektrolyt	17
2.3	Ionenselektive Elektroden	18
2.3.1	Festkörpermembran-Elektroden	19
2.3.1.1	Konstruktion	19
2.3.1.2	Selektivität	20
2.3.1.3	Einstellzeit und Messbereich	20
2.3.1.4	Stabilität und Lebensdauer	21
2.3.2	Flüssigmembranelektroden	22
2.3.2.1	Konstruktion	22
2.3.2.2	Arbeitsprinzip	22
2.3.2.3	Selektivität	22
2.3.2.4	Einstellzeit und Messbereich	23
2.3.2.5	Stabilität und Lebensdauer	23
2.4	Mess- und Kalibrierverfahren	24
2.4.1	Temperaturkompensation	25
3	Potentiometrische ISE-Messsonde	27
3.1	Sondenaufbau	27
3.2	Potentialmessungen	28
3.2.1	Druckabhängigkeit der Sensorantwort	30
3.2.2	Anströmeffekte	32
3.2.2.1	Ein Modell für stationäre Galvanipotentiale	34
3.2.3	Spülungseffekte	35

3.3	Feldkalibrierungen	38
4	Bohrlochmessverfahren	41
4.1	Grundlagen	42
4.2	ISE-Messungen im Bohrlochsimulator	45
4.2.1	Bohrlochsimulator	45
4.2.1.1	Motivation	45
4.2.1.2	Zielsetzung und Realisierung	45
4.2.1.3	Aufbau mit externen Zu- und Ableitungen	47
4.2.1.4	Kluftmodul	47
4.2.2	Stationärer Stofftransport	48
4.2.2.1	Experimentelle Ergebnisse	48
4.2.2.2	Herleitung messtechnisch bedingter Dispersi- onseffekte	50
4.2.2.3	Zusammenfassung	55
4.2.3	Instationärer Stofftransport	56
4.2.3.1	Experimentelle Ergebnisse	56
4.2.3.2	Zusammenfassung	60
4.2.4	Teufenauflösung der ISE-Messmethode	60
5	Anwendungen	65
5.1	Nitrat-Schichtkonzentrationsbestimmung	65
5.1.1	Messprogramm	69
5.1.2	Schichtkonzentrationsbestimmungen als regularisierte Parameteridentifizierung	71
5.1.3	Der Optimierungsalgorithmus	72
5.1.4	Feldbeispiel	73
5.1.5	Zusammenfassung	76
5.2	ISE-Logs und der Dipol-Pumpversuch	76
5.2.1	Messungen in Bohrlöchern mit Ruhestromung	82
6	Ausblick	87
A	Quellcode für das Sekantenfitverfahren	89
	Literaturverzeichnis	97

Kapitel 1

Einführung

Thema dieser Arbeit sind die Konzeption und die Anwendungsmöglichkeiten von ionenselektiven Messverfahren in bohrlochgeophysikalischen Einsätzen. Bei diesen Verfahren handelt es sich um die direktpotentiometrische Erfassung von Konzentrations- bzw. Aktivitätstiefenprofilen von Ionen gelöster Salze in der Bohrlochwassersäule mittels ionenselektiver Elektroden (ISE).

1.1 Motivation

Es soll erkundet werden, in welcher Form die ionenselektive Bohrlochmessung bestimmter, im Wasser enthaltener Leitionen die Erfassung von Wassergüteparametern erleichtern, ergänzen oder sogar ersetzen kann. Exemplarisch wird dies am Beispiel der Nitratbestimmung geschehen. Vielfach sind die vorherrschenden Nitratkonzentrationen im Verhältnis zum Gesamtioneninhalt des Grundwassers so gering, dass dieser Stoff in klassischen Verfahren, wie dem Leitfähigkeitslog (LTF), nicht zu erfassen sind.

In den Jahren 1993/94 wurden vom Autor in Zusammenarbeit mit der Firma Terratec, Heitersheim (D), im Rahmen ihrer Teilnahme im BMBF-Forschungsprogramm „Konzeption und Einsatz ionenselektiver Messmethoden auf Altlasten und Deponien, Teil II: chemische Sensoren“ Grundwasserüberwachungssysteme zur kontinuierlichen Aufnahme von Nitrat- und Chloridkonzentrationen in Grundwasserüberwachungspegeln entwickelt und im Feld getestet. Die in diesem Programm erzielten Ergebnisse bilden die wissenschaftlich-technische Grundlage für die Konzeption der nun vorliegenden Bohrlochmesssonde.

Die Motivation zur Grundwasserüberwachung entspringt der Notwendigkeit, Kontaminationen der Trink- und Nutzwasserressourcen möglichst schnell zu detektieren, um Sanierungsmassnahmen ergreifen zu können. Dabei ist der hohe Nitratgehalt im Grundwasser, vornehmlich durch antropogenen Eintrag aus der Landwirtschaft, ein derzeit dringliches Grundwasserproblem. Nitratprofilmessungen, auch in bestehenden vollverfilterten Messstellen, können bei der Kartierung von Kontaminationsherden und bei der dreidimensionalen Modellierung ihres dynamischen Verhaltens helfen. Ebenso bietet sich die Möglichkeit an, stationäre Ueberwachungssonden aufgrund der Ergebnisse von Profilmess-

sungen gezielt in bestimmten Teufen der Messstelle einzubauen.

1.2 Gliederung

In Kapitel 2 werden die Grundprinzipien potentiometrischer Messungen, wie sie weitestgehend für die ionenselektive Sensorik und Datenaufnahme bei Labormessungen gelten, behandelt. Das Prinzip der Konzentrationsbestimmung dort lässt sich in einem einfachen Diagramm darstellen:



Die zu bestimmende Konzentration C des Messions im homogenen Messgut wird durch den Messvorgang P_d auf die Sensorspannung E_m „projiziert“, die als externe Messgrösse des Verfahrens bezeichnet wird, denn eine elektrochemische Potentialänderung ist die Grösse, die der Sensor misst. Mit Hilfe einer Kalibration K des Sensors in bekannter Eichflüssigkeit werden die externen auf interne Messgrössen umgerechnet, hier also $C_m = K^{-1}(E_m)$. Die Forderung, dass $C = C_m$ ist, also $P_d \cdot K^{-1} = I$ gilt, wird im Labor dadurch zu erreichen versucht, dass Mess- und Eichflüssigkeit von ähnlicher Zusammensetzung sind und Messung wie Kalibrierung unter gleichen äusseren Bedingungen erfolgen.

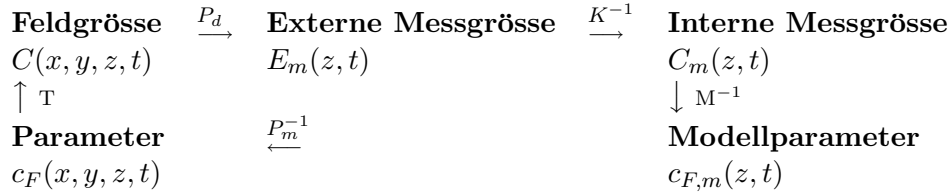
Bei einer Messung im Bohrloch können nun diese äusseren Bedingungen nicht oder nur begrenzt kontrolliert werden, man kann sie höchstens durch Parallelmessungen dokumentieren. Im Sinne des obigen Schemas heisst das, dass Milieuparameter wie Temperatur, Druck, Anströmung des Sensors oder Stoffzusammensetzung der Wassersäule ebenfalls als Feldgrössen durch Messungen erfasst werden müssen, um damit über die Kalibrierung die externe Messgrösse zu korrigieren.

In Kapitel 3 werden die notwendigen Messwertkorrekturen bereitgestellt, wenn die Sensorik auf einer bewegten Sonde im Bohrloch mit variablen Milieuparametern genutzt werden soll. Im produzierenden Bohrloch, z.B. bei einem Kleinpumpversuch, werden i.a. Flowmeterlog (FLOW) zur Erfassung der vertikalen Ergiebigkeitsverteilung, Leitfähigkeitslog (LTF) und Temperaturlog (TEMP) als Routinemessung durchgeführt, so dass im Prinzip für ein zusätzliches ISE-Log die Korrekturglieder abgelesen werden können.

Vorlaufende Felderfahrungen mit der ionenselektiven Messsonde haben gezeigt, dass, bei Beherzigung der in Kapitel 2 erarbeiteten Konstruktionsprinzipien, qualitative Aussagen, z.B. über die Teufenlage von Kontaminationsgrenzen während einer Ruhemessung, mit Sensoren möglich sind, die ohne jegliche Korrektur oder Kompensation nur auf ihre Steilheit, d.h. ihre Sensibilität gegenüber Konzentrationsänderungen des betreffenden Messions, überprüft worden sind. Mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 aber ist es unter Umständen möglich, quantitative Aussagen über die Schichtkonzentrationen eines der Messmethode zugänglichen Stoffes im Aquifer im Bereich eines bepumpten Bohrlochs zu treffen.

Der Schritt von der direkten Messung im produzierenden Bohrloch zur in-

direkten Bestimmung von Schichtkonzentrationen in der Formation oder hinter dem Filterrohr wird in Kapitel 4 vollzogen. Dieser Schritt lässt sich in das hier gewählte Prinzipschema als Parameteridentifizierung wie folgt einbeziehen:



Die gesuchten Schicht- oder Formationskonzentrationen c_F sind i.a. Funktionen des Ortes und der Zeit und werden über eine T (heorie), z.B. Zustands- und Transportgleichungen, auf die Feldgrössen abgebildet. Deren Messung ist mindestens schon im Ortsraum eine Projektion, bei der die räumliche Verteilung des Feldes durch den Messvorgang verloren geht, und Messungen E_m nur noch auf die Teufen z bezogen werden. Durch die milieukorrigierte Kalibrierung der Sensorik erhält man somit nur teufen- und zeitabhängige Konzentrationen C_m im Bohrloch, die durch einfache Modelle M , wie z.B. der zuflussgewichteten Stoffverteilung, Schichtkonzentrationen $c_{F,m}$ zugeordnet werden können, die als Modellparameter natürlich vom gewählten Modell abhängen. Die Frage, wie eng c_F und $c_{F,m}$ zusammenhängen ist äquivalent zur Frage, wie „nah“ die Abbildung P_m zu der identischen Abbildung I , bzw. wie „nah“ $T \cdot P_d$ bei $M \cdot K$ liegt. Diese Güte für das Modell einer zuflussgewichteten Konzentrationsverteilung wird ebenfalls in Kapitel 4 behandelt. Dafür werden Strömungskalibrierungen in einem künstlichen und somit kontrollierbaren produzierenden Bohrloch, einem sogenannten Bohrlochsimulator, benutzt.

Anhand eines scheinbar einfachen Beispiels, der Bestimmung der Ergiebigkeitsverteilung in einem Grundwasserleiter mit Wasser konstanter physikalischer Eigenschaften bei konstanten sonstigen Milieuparametern, sei das Schema genauer erklärt. Zur Identifizierung wird ein den Aquifer durchörternder verfilterter Beobachtungspegel stationär bepumpt und eine Flowmeterbefahrung durchgeführt. Für nicht zu geringe Pumpraten, in Abhängigkeit von der erwarteten Gesamtergiebigkeit des Aquifers, verwendet man dazu bidirektionale Impeller-Flowmeter. Diese Sonden messen die Strömungsgeschwindigkeit einer relativ zum Sondenkörper bewegten Flüssigkeitssäule über die Drehfrequenz des Impellers (*externe Messgrösse*). Der Impeller- oder Korbdurchmesser der Sonde darf dabei nicht zu klein im Verhältnis zum Pegeldurchmesser gewählt werden, um eine möglichst geringe Ansprechgeschwindigkeit des Flügelrades zu gewährleisten.

Das Strömungsfeld im Bohrloch (*Feldgrössen*) wird durch die Navier-Stokes-Gleichung (im obigen Diagramm T (heorie)) beschrieben. Diese Gleichung kann für bekannte Fliessgeschwindigkeiten auf dem Filterrohr, also Randbedingungen, und Koeffizienten, wie Dichte und Viskosität des Wassers (die *Parameter*), gelöst werden.

Nun liefert eine kalibrierte Messsonde für diskrete Teufenwerte jeweils einen *internen Messwert*, die über den Korbdurchmesser gemäss der Sondengeometrie gemittelte Strömungsgeschwindigkeit. Die Information über die Geschwindig-

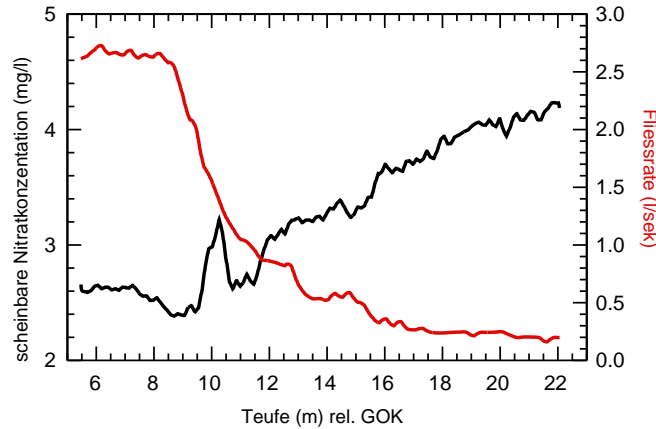


Abbildung 1.1: *Beispiel für eine FLOW/ISE-Produktionsmessung.*

keitsverteilung im Rohrquerschnitt geht während des Messprozesses verloren. Das 3D-Geschwindigkeitsfeld im Bohrloch wird also durch den Messprozess auf eine eindimensionale Geschwindigkeits-Tiefenverteilung (*Projektion $P_d \cdot K_{-1}$*) abgebildet. Somit sind die Zuflussverteilungen im Pegelfilter nicht mehr reproduzierbar, die exakte Verteilung der Randbedingungen muss unbestimmt bleiben. Wählt man aber ein Modell des Aquifers, das einen radialsymmetrischen ebenen Zufluss des Grundwassers zum Bohrloch fordert, so lassen sich innerhalb dieses Modells aus den eindimensionalen internen Messgrößen die lokalen, nur teufenabhängigen Ergiebigkeiten durch Differentiation der internen Messgrößen nach der Tiefe errechnen (*inverses Modell M^{-1}*). Ein weiterer Anteil von M^{-1} ist die i.a. niedrigere tiefenorientierte Auflösung des so errechneten *Modellparameters*, denn die diskret registrierten Messgrößen sind generell mit statistischen Datenfehlern behaftet (deterministische Fehler seien ausgeschlossen, das Messsystem sei optimal gewählt für die Aufgabe), die durch die deregularisierende Wirkung einer Differentiation noch verstärkt werden. Gleichzeitig angewendete Regularisierungsverfahren oder Glättungsfilter bilden aber das Ergebnis der Differentiation auf einer größeren Topologie mit größerem Sample-Intervall ab.

Es ist somit klar, dass für dieses Messverfahren keine ideale Rekonstruktion der dem zu vermessenden Prozess zugrunde liegenden Parameter erfolgen kann.

Diese Überlegungen werden dann in Kapitel 5 auf Anwendungen des ISE-Logs in der Praxis übertragen.

1.3 Feldbeispiel

Ein Beispiel aus der Praxis soll einleitend erläutern, mit welchen Effekten man bei (ISE-)Bohrlochmessungen zu rechnen hat. Abbildung 1.2 zeigt ein Messprogramm, das in einer bepumpten, vollverfilterten Grundwassermessstelle im Abstrom einer Hausmülldeponie durchgeführt wurde. Ziel der Messung war es, die denitrifizierenden Wässer aus der Deponie zu lokalisieren. In der rechten Messspur sind die auf der ISE-Sonde installierten Parameter pH, Cl,

NO₃ dargestellt, noch ohne Korrekturen bzgl. Temperatur-, Leitfähigkeits- und Strömungsverteilung im Messgut. Auf der Nitratspur ist im Teufenbereich von 9 bis 11 m ein „Ausreissen“ des Messwerts zu erkennen. Solche Anomalien, die durch Mischungsprozesse im Bohrloch erzeugt werden, gilt es zu erklären. Ueber die ganze Länge der Messstrecke betrachtet kommt es zu gleich- und gegenläufigen Korrelationen der einzelnen Logs, wie dies noch einmal in Abb. 1.1 für das Nitrat- und Flowmeterlog exemplarisch gezeigt ist. Es stellt sich die Frage, ob man diese Korrelationen bloss „wie gesehen“ qualitativ zur Interpretation der Messung nutzen soll oder ob es quantitative, reproduzierbare Zusammenhänge z.B. zwischen Salinitäts- und pH-Wertverteilung gibt.

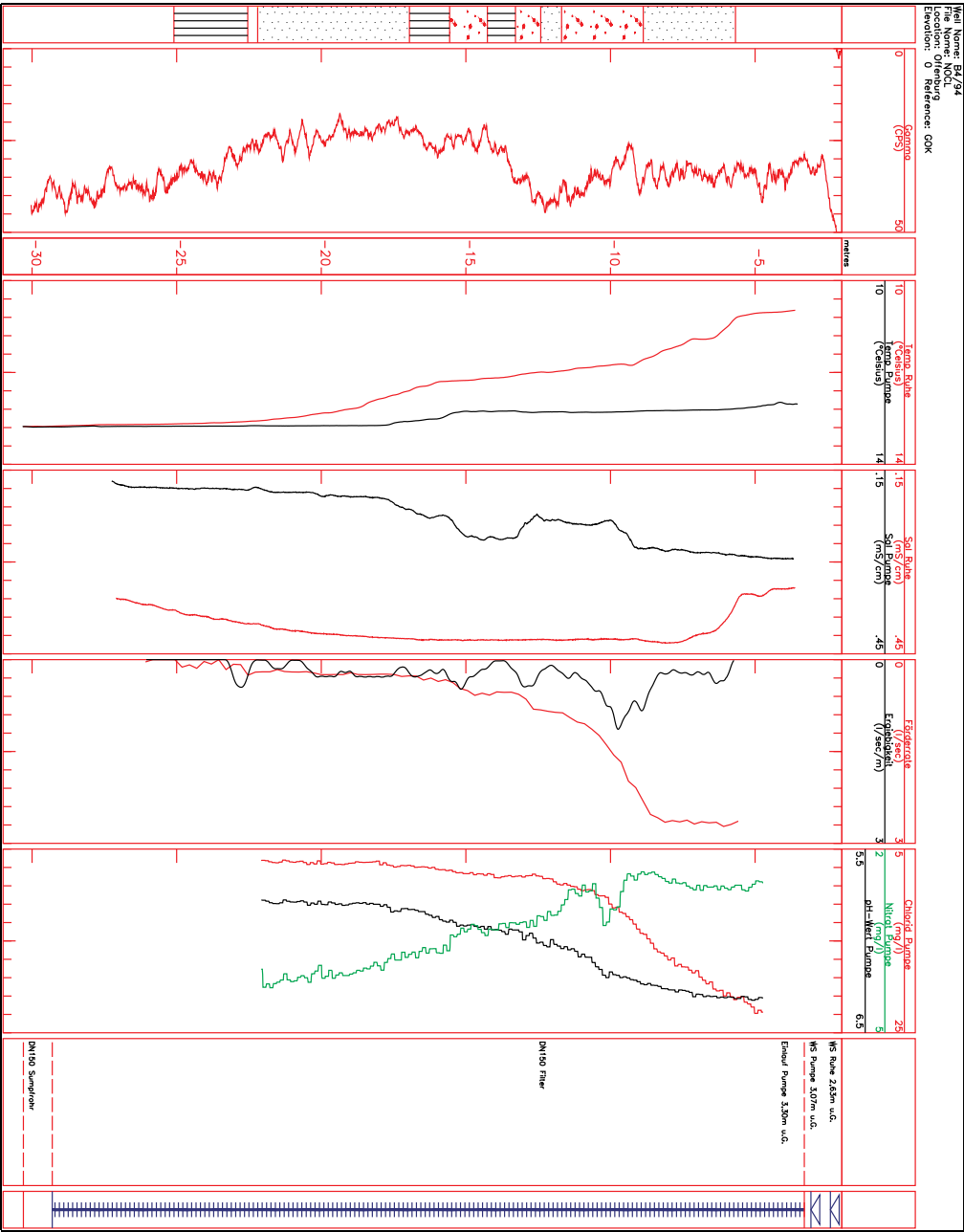


Abbildung 1.2: Feldbeispiel für ein Produktionsmessprogramm mit ISE-Messungen.

Kapitel 2

Potentiometrische Sensorik

2.1 Einführung in die Potentiometrie

In der Elektrochemie werden Elektroden als Zweiphasensysteme betrachtet, bei denen zwischen den Phasen Elektronen oder Ionen übergehen können. Der Übergang lässt sich in Form einer korrespondierenden Spannungsänderung feststellen. Verläuft die Aufteilung von elektrischen Ladungen an den Grenzflächen spontan und freiwillig, und wird die resultierende Spannungsänderung stromlos gemessen, so spricht man von potentiometrischen Messungen [17].

Die einfachste Elektrode ist ein Stück Metalldraht, das in eine Elektrolytlösung taucht.

Taucht eine Metallelektrode in eine Lösung, die das Elektrodenmetall als Ion enthält (z.B. Ag in AgNO_3 -Lösung), so hängt die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode von der Aktivität des betreffenden Metallions in der Lösung ab. An der Phasengrenze läuft nun eine elektrochemische Reaktion (z.B. $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$) ab, deren Ausmass das Elektrodenpotential bestimmt. Man spricht in diesem Fall von einer *Elektrode erster Art*, weil nur *ein* chemisches Gleichgewicht bei der Potentialbildung involviert ist.

Ist die Lösung mit einem Salz des Elektrodenmetalls gesättigt und ist sie mit einer zusammenhängenden Schicht einer schwerlöslichen Anionenverbindung überzogen (z.B. Ag mit AgCl), so hängt das Elektrodenpotential von der Aktivität des betreffenden Anions in der Lösung ab. Da hier ein zusätzliches Gleichgewicht ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$) beteiligt ist, spricht man von einer *Elektrode zweiter Art*.

Elektroden erster und zweiter Art sind schon lange bekannt. Ihrer analytischen Anwendung steht aber die begrenzte Selektivität im Wege, denn mit jedem weiteren beteiligten Gleichgewicht wächst die Zahl der möglichen Störungen.

Es können aber zwischen dem elektronenleitenden Metall und dem Elektrolyten auch noch andere Materialien wie Glas (*Glaslektrode*) oder organische Verbindungen (*Ionentauscher-, Ionensolvens-Elektrode*) zwischengeschaltet sein. An ihrer Phasengrenze bildet sich dann eine Potentialdifferenz aus, die von der Aktivität eines bestimmten Ions abhängt, das in der Lösungsphase und in der Elektrodenphase vorhanden ist und leicht zwischen beiden wechseln

kann. Alle diese Elektroden, die *ein bestimmtes Ion* in Gegenwart anderer *selektiv* anzeigen, werden *ionenselektive Elektroden* oder kurz *ISE* genannt.

Zum Verständnis für diese Elektroden Eigenschaften kann ein elementares Modell der Elektrodenvorgänge benutzt werden. Dazu sei der Zustand der Materie sowohl im Elektrolyten, als auch in der Elektrode weit genug von der Phasengrenze entfernt betrachtet. Hier halten sich im Inneren der jeweiligen homogenen Phase die Wechselwirkungen (Anziehungs- und Abstossungskräfte) der einzelnen geladenen oder polaren Teilchen im zeitlichen Mittel die Waage, so dass die Summe der auf ein Teilchen wirkenden Kräfte im zeitlichen Mittel gleich Null ist.

Bei einem Gleichgewichtszustand sind die Kationen und Anionen im Elektrolyten gleichmässig verteilt, und auch die Wassermoleküle mit ihrem grossen Dipolmoment (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 78$) sind, abgesehen von dem molekularen Bereich der Solvathüllen, nicht über grössere Bereiche orientiert, so dass insgesamt Elektroneutralität herrscht.

In der Nähe der Phasengrenze wird nun diese allseitige Absättigung gestört, denn hier steht ein Ion z.B. auf der einen Seite unter dem Einfluss der Elektrodenoberfläche mit gänzlich anderen Eigenschaften als auf der anderen Seite die Ionen und Dipolmoleküle des Elektrolyten. Aufgrund dieser Anisotropie an der unmittelbaren Phasengrenze erfolgt eine entsprechende Neu- oder Umorientierung von Teilchen in der Umgebung der Grenze, die in der Grössenordnung von einigen Ionenradien liegt. Es kommt zu einer Dipolorientierung der Solvensmoleküle in der Nähe der Elektrodenoberfläche und zur Bildung einer *elektrischen Doppelschicht*, die in einem elektronischen Ersatzschaltbild wie ein Kondensator wirkt. Da in einem Elektrolyten die Solvensmoleküle meist in der Ueberschusszahl sind und darüber hinaus noch jedes Ion mehr oder weniger solvatisiert ist, es also bei Annäherung an eine Elektrode zuerst mit der Solvathülle an die Elektrodenoberfläche stösst, kann man in erster Näherung annehmen, dass sich auf jeder Elektrodenoberfläche eine monomolekulare, teilweise ausgerichtete Solvensschicht ausbildet. Die Gesamtheit der Dipole, in denen der Sitz des Dipolmoments dieser Moleküle gedacht werden kann, bilden die sogenannte *innere Helmholtzfläche*.

Es können aber auch Ionen hinter dieser ersten Solvensschicht gegenüber der mittleren Konzentration im Elektrolyten angereichert oder abgereichert werden. Die Fläche, auf der das Gros dieser Ionen gedacht werden kann, wird *äussere Helmholtzfläche* genannt. Dieser Ladungsüber- oder -unterschuss induziert nun wiederum einen gleich grossen, aber entgegengesetzt geladenen auf der Elektrodenoberfläche.

Die Ionen, die sich in der äusseren Helmholtzfläche angereichert haben, verweilen dort nicht starr gebunden. Durch thermisch bedingte Zusammenstösse mit anderen Ionen und Molekülen des Lösungsmittels muss man sich zumindest einen Teil dieser Ueberschussladungen mehr oder weniger tief in den Elektrolytraum hinein erstreckt denken. Dieser diffusive Anteil an den Ueberschussladungen, die sogenannte *Gouy-Chapman-Schicht*, nimmt mit abnehmender Ionenkonzentration zu. Die Dicke der diffusiven Schicht ist in Elektrolyten mit Ionenstärken $I \approx 1 \text{ mol/l}$ nicht grösser als die innere Helmholtzschicht, in hochverdünnten Lösungen kann sie jedoch bis zu einigen 10 nm betragen.

Die Bedeutung dieser Modellvorstellung für die Praxis liegt nun darin, dass man dort oft mit einer relativ zu der ionenselektiven Elektrode bewegten Elektrolytlösung (z.B. bei Durchflussmessungen oder bei zwecks rascherer Thermostatisierung gerührter Lösungen) arbeitet. Aus der Hydrodynamik ist bekannt, dass bei einer relativ zu einer festen Wand (Elektrode) bewegten Flüssigkeit (Elektrolyt) stets eine, je nach Grösse der Relativbewegung, mehr oder weniger dicke Grenzschicht der Flüssigkeit an der Phasengrenze durch Wechselwirkungskräfte mit der Wand festgehalten wird. Die räumliche Ausdehnung dieser stationären Schicht erstreckt sich in der Regel noch weit über die äussere Helmholtzschicht hinaus. Dies ändert sich aber, wenn man zu stark verdünnten Lösungen übergeht, da hier eine diffusive Ueberschussladungsverteilung ins Elektrolytinnere hinein vorliegt, die dann von der Strömung mitgerissen werden kann. Diesem Transport elektrischer Ueberschussladungen entspricht definitionsgemäss ein elektrischer Strom, der beim Fluss durch ein leitfähiges Medium (Elektrolyt) einen Spannungsabfall erzeugt. Die durch die Bewegung eines stark verdünnten Elektrolyten relativ zu einer festen Elektrode erzeugte Spannung wird als *elektrokinetisches* oder ζ -(Zeta-)Potential bezeichnet und kann bei analytischen Messungen stören. Im Labor kann man diesen Störeffekt mindern, indem man den diffusiven Ladungsüberschussanteil der Helmholtzschicht verkleinert und gleichzeitig auch die Leitfähigkeit der Lösung verbessert, was beides durch die Zugabe eines indifferenten Elektrolyten erreicht werden kann.

In der bisherigen Darstellung wurde nur erläutert, wie es aufgrund elektrostatischer Vorgänge zu einer partiellen Ladungstrennung an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt kommt. Der Uebergang einer Ionensorte aus der Lösungsphase in die Elektrodenphase oder umgekehrt, was einem Ladungsdurchtritt durch die elektrische Doppelschicht entspricht, wurde noch nicht angesprochen. Im Falle eines grossen Ladungsdurchtritts spricht man von einer vollständig *unpolarisierbaren Elektrode*. Für sie gilt, dass bei kleinem Elektrodenwiderstand ein Stromfluss über die Phasengrenze hinweg die Elektrodenspannung nicht beeinflusst. Gerade dies ist für die Messtechnik wichtig, denn ein kleiner Stromfluss kann bei einer Spannungsmessung nie vermieden werden. Beispiele für weitgehend unpolarisierte Elektroden sind die bekannten (sekundären) Bezugs Elektroden, wie z.B. Ag/AgCl- und die Kalomelelektrode.

2.1.1 Die Nernst-Gleichung

Bei der Beschreibung der Elektrodenrenzfläche definiert man ein „äusseres Potential“ ψ in der Nähe der Elektroden- bzw. Elektrolytoberfläche ausserhalb der Reichweite der Influenzerscheinungen. Die Differenz der äusseren Potentiale von Elektrode und Elektrolytlösung

$$\psi_{\text{Elektrode}} - \psi_{\text{Lösung}} = \Delta\psi_{\text{E-L}}$$

stellt die sogenannte *Voltaspannung oder Kontaktspannung* dar (Möhrling [28]).

Um aber zur Potentialdifferenz zwischen dem Innern der beiden angrenzenden Phasen zu gelangen, darf man die partiell orientierte Dipolschicht, die sich an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ausbildet, nicht vernachlässigen. Der Arbeit, die zur Ueberwindung dieser Dipolschicht auf eine Einheitsladung

geleistet werden muss, wird formal eine *Oberflächenpotentialdifferenz* $\Delta\chi$ zugeordnet. Der Gesamtspannungsabfall $\Delta\phi$ zwischen dem Innern der Elektrode und dem Inneren des Elektrolyten ergibt sich demnach als Summe zu

$$\Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi$$

und wird *Galvanispannung* genannt. Bei der Berechnung der verschiedenen Teilbeträge sind alle Wechselwirkungen physikochemischer Art (Ion-Ion, Ion-Lösungsmittel usw.), die in realen Systemen auftreten, ausgeschlossen. Hier sind nur die elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt. Wenn oft nur von einer Elektrodenspannung oder Galvanispannung die Rede ist, so ist dieser Ausdruck als Kürzel für *Elektrodenpotentialdifferenz* aufzufassen. Es ist dabei wichtig, dass man in der Praxis Galvanispannungen nicht direkt, sondern nur als Differenzen zweier Galvanispannungen im gleichen Medium messen kann.

Zur thermodynamischen Berechnung der sich unter Gleichgewichtsbedingungen einstellenden Galvanispannung definiert man analog zum *elektrostatischen Potential* ϕ nun ein *chemisches Potential* μ als die Arbeit, die aufgewendet werden muss oder frei wird, um ein Mol einer bestimmten Partikelsorte aus dem Unendlichen ins Innere einer ungeladenen und dipolschichtfreien, also feldfreien Materiephase zu bringen. Damit sollen alle chemischen Wechselwirkungen erfasst sein.

Die Gesamtarbeit und damit das *elektrochemische Potential* $\bar{\mu}$ ist die Summe aus *elektrostatischer* ($z \cdot F \cdot \phi$) und *chemischer Arbeit* μ :

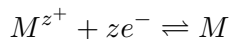
$$\bar{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \phi \quad (2.1)$$

mit: μ = chemisches Potential,
 z = Anzahl der pro Molekül ausgetauschten Elementarladungen,
 F = Faraday-Konstante (96 496 As/g-Aequivalent).

Gleichgewicht herrscht zwischen verschiedenen Phasen dann, wenn das elektrochemische Potential in allen Phasen gleich ist:

$$\bar{\mu}_{\text{Phase1}} = \bar{\mu}_{\text{Phase2}} = \bar{\mu}_{\text{Phase3}} \quad \text{usw.}$$

Um diesen Zustand zu erreichen, ist es notwendig, dass ein Materietransport durch die Phasengrenze erfolgen kann. Für eine Elektrodenreaktion zwischen einem Metallion M^{z+} mit der Ladung ze^- und dem Elektrodenmetall M



lautet dieses Gleichgewichtskriterium also:

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_e = \bar{\mu}_M$$

mit: $\bar{\mu}_M$ = elektrochemisches Potential des Metalls M in der Metallphase,
 $\bar{\mu}_{M^{z+}}$ = elektrochemisches Potential des Metallions in der Lösung,
 $\bar{\mu}_e$ = elektrochemisches Potential der Elektronen im Metall.

Mit Hilfe der Definitionsgleichung (2.1) für das elektrochemische Potential erhält man damit für die Gleichgewichts-Galvanispannung $\Delta\phi_{\text{gl}} = \phi_{\text{Metall}} - \phi_{\text{Lösung}}$:

$$\Delta\phi_{\text{gl}} = \frac{\mu_{\text{M}^{z+}} + \mu_{\text{e}} - \mu_{\text{M}}}{zF}.$$

Da eine Absolutberechnung der einzelnen chemischen Potentiale μ_i wegen des komplexen Zusammenspiels der verschiedensten Wechselwirkungskräfte nicht möglich ist, bezieht man sich in der Thermodynamik stets auf einen Standardzustand μ_i^0 und beschreibt nur Änderungen desselben:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (2.2)$$

mit: R = allgemeine Gaskonstante (8,31 W s/K mol),
 T = Temperatur in Kelvin,
 a_i = Aktivität der Ionensorte i .

Mit der Konvention, die *Aktivität* der Metallatome und der Elektronen in der reinen Metallphase gleich Eins zu setzen, erhält man:

$$\Delta\phi_{\text{gl}} = \frac{\mu_{\text{M}^{z+}}^0 + \mu_{\text{e}}^0 - \mu_{\text{M}}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{M}^{z+}}. \quad (2.3)$$

Definiert man das chemische *Standardpotential* für $a_{\text{M}^{z+}} = 1$ mol/l, so erhält man damit die *Standardgleichgewichts-Galvanispannung*:

$$\Delta\phi_{\text{gl}}^0 = \frac{\mu_{\text{M}^{z+}}^0 + \mu_{\text{e}}^0 - \mu_{\text{M}}^0}{zF}.$$

Damit geht Gl. (2.3) über in

$$\Delta\phi_{\text{gl}} = \Delta\phi_{\text{gl}}^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{M}^{z+}}. \quad (2.4)$$

Diese Gleichung stellt eine Form der klassischen *Nernst-Gleichung* dar (Nernst [29]). In dekadischen Logarithmen schreibt man:

$$\Delta\phi_{\text{gl}} = \Delta\phi_{\text{gl}}^0 + \frac{RT \ln 10}{zF} \log a_{\text{M}^{z+}} = \Delta\phi_{\text{gl}}^0 + S \log a_{\text{M}^{z+}}. \quad (2.5)$$

Der Faktor S wird *Nernstspannung* genannt. Wie ersichtlich ist sein Zahlenwert von der Temperatur und der Wertigkeit des Ions in der Lösungsphase abhängig, z.B. gilt für $z = 1$ und $T = 298$ K (25°C) $S = 59,16$ mV/dek.

Die Möglichkeit, durch Messen der an einer geeigneten Elektrode auftretenden Gleichgewichts-Galvanispannungsänderungen direkt und unmittelbar auf die Aktivität oder Konzentration einer bestimmten Ionenart i schließen zu können, bezeichnet man als Gebiet der *Direkt-Potentiometrie*, aus dem alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen stammen.

2.1.2 Die Nikolski-Gleichung

Soll mittels einer Elektrode nur die Konzentration oder Aktivität einer einzigen Ionenart angezeigt werden, führt die Anwesenheit von anderen Ionen in der Messlösung zu Querempfindlichkeiten. Diese Art der Störung erster Ordnung lässt sich näherungsweise mit einer auf Nikolski [30] zurückgehenden erweiterten Nernst-Gleichung beschreiben:

$$\Delta\phi_{\text{gl}} = \Delta\phi'_{\text{gl}} \pm \frac{RT}{z_m F} \cdot \ln[a_m + \sum_{a_s} K_{m-s}(a_s)^{z_m/z_s}]. \quad (2.6)$$

Hierin bedeuten: (+) bei Kationen, (-) bei Anionen

- a_m = Aktivität der Ionenart, die gemessen wird (*Mession*),
- a_s = Aktivitäten der einzelnen Störionenarten,
- z_m = Wertigkeit oder Ladungsänderung des Messions,
- z_s = Wertigkeit oder Ladungsänderung des Störions,
- K_{m-s} = Selektivitätskoeffizient (Mession-Störion).

Diese Gleichung hat sich als universell einsetzbar erwiesen, solange die Messung im Gleichgewichtszustand erfolgt. Deshalb können statisch bestimmte Selektivitätskoeffizienten von dynamisch gemessenen abweichen. Im übrigen aber variieren die absoluten Werte der K_{m-s} einer Elektrode herstellerabhängig.

Ein kleiner Zahlenwert für den Selektivitätskoeffizienten bedeutet eine hohe Spezifität für das zu messende Ion in Gegenwart des durch den Index angedeuteten Störions. Beträgt der Selektivitätskoeffizient z.B. $K_{m-s} = 10^{-3}$, so wird das Mession 1000mal empfindlicher angezeigt als das Störion; mit anderen Worten, erst eine 1000fach grössere Aktivität eines gleichwertigen ($z_m = z_s$) Störions im Vergleich zum Mession erzeugt eine Gleichgewichts-Galvanispannung, die gleich der des Messions alleine ist. Dies würde in diesem Fall einer Messabweichung von 100% entsprechen. Dies verdeutlicht auch, wie wichtig es ist, sich vor Gebrauch ionenselektiver Elektroden anhand der von den Herstellern angegebenen Selektivitätskoeffizienten über Störungsmöglichkeiten klar zu werden (siehe auch Lewensteam und Hulanacki [31]).

2.1.3 Konzentration, Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Bisher ist nur von der Aktivität eines Messions in einer Lösung die Rede gewesen, da die ionenselektiven Elektroden in erster Linie diese und nicht die Konzentration des für die betreffende Elektrode charakteristischen, freien Messions anzeigen. Ist man aber an der absoluten Konzentration eines bestimmten Ions interessiert, so bieten sich durchaus Techniken an, mit denen man eine Aussage über die Konzentration erhält.

Zum besseren Verständnis sollen die Zusammenhänge zwischen Aktivität und Konzentration über den Aktivitätskoeffizienten hier detailliert betrachtet werden [32]:

Bei gelösten Molekülen in einer Lösung ist zu unterscheiden zwischen

a) *Nichtelektrolyten*, deren Moleküle sich nur bei sehr hoher Konzentration so nahe kommen, dass Wechselwirkungskräfte der Moleküle des gelösten Stoffes untereinander wirksam werden.

In diesem Sinne werden Lösungen von Nichtelektrolyten, die durch Solvation der ungeladenen Moleküle entstehen, als *ideale Lösungen* bezeichnet, solange sich das chemische Potential gemäss der Beziehung

$$\mu_{i(\text{ideal})} = \mu_i^0 + RT \cdot \ln x_i \quad (2.7)$$

mit x_i in einer Konzentrationseinheit, z.B. Molenbruch, ausdrücken lässt.

b) *Elektrolyten*, die mehr oder weniger vollständig in elektrisch geladene Ionen aufspalten, bei denen die gegenseitigen Wechselwirkungskräfte infolge der Ionenladung mit ihrer weiterreichenden Wechselwirkungssphäre bereits bei verdünnten Lösungen ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) einsetzen.

In allen anderen Fällen spricht man von *realen Lösungen* und führt zur Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung einen für jeden Stoff charakteristischen Korrekturfaktor f_i ein, mit dem die Konzentration multipliziert werden muss, damit die obige Gleichung auch bei realen Systemen gilt:

$$\mu_{i(\text{real})} = \mu_i^0 + RT \cdot \ln f_i x_i. \quad (2.8)$$

Die phänomenologisch, also thermodynamisch relevante effektive Konzentration $f_i x_i$ wird *Aktivität* genannt, der numerische Faktor f_i *individueller Aktivitätskoeffizient*. Er kann nur näherungsweise berechnet werden, indem die Differenz der chemischen Potentiale

$$\mu_{i(\text{real})} - \mu_{i(\text{ideal})} = RT \cdot \ln f_i \quad (2.9)$$

gleich dem elektrostatischen Arbeitsanteil gesetzt wird. Nach einer Theorie von Debye und Hückel [1] für „unendlich“ verdünnte Elektrolytlösungen lässt sich diese elektrostatische Beeinflussung des chemischen Potentials berechnen. Man erhält in erster Näherung:

$$\frac{\mu_{i(\text{real})} - \mu_{i(\text{ideal})}}{RT} = \ln f_i = -2,303 \cdot A(T) z_i^2 I^{1/2}, \quad (2.10)$$

mit: I = Ionenstärke der Lösung, def. als $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, mit
 c_i = Konzentration des betreffenden Ions in mol/l und,
 z_i = Ladungszahl des betreffenden Ions,
 $A(T)$ = lösungsmittel- und temperaturabhängige Konstante
(z.B. Wasser, $A=0,509 \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ bei 25°C).

Der mit Gl.(2.9) definierte und mit Gl.(2.10) theoretisch näherungsweise berechenbare individuelle Aktivitätskoeffizient f_i ist aber nur von theoretischem Interesse, da er experimentell nicht erfasst werden kann. Da er definitionsgemäss nur die Wechselwirkung der Ionen einer einzigen Sorte i untereinander ausdrückt, müsste bei seiner experimentellen Bestimmung eben nur diese eine Ionenart in die Lösung gebracht werden, was die Elektroneutralität verletzt. Man kann dieses Problem nur umgehen, wenn man ein neutrales, d.h. nach aussen

ungeladenes Salz bestehend aus Kation und korrespondierendem Anion in die Lösung bringt und sich mit dem in diesem Fall messbaren *mittleren Aktivitätskoeffizienten* f_{\pm} von Kation und Anion zufrieden gibt.

Für Elektrolyte, die in ν^+ Kationen und ν^- Anionen dissoziieren, gilt allgemein [17]:

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)},$$

oder logarithmiert:

$$\ln f_{\pm} = \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \ln f_+ + \frac{\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \ln f_-.$$

Setzt man Gl.(2.10) darin ein, so folgt die Debye-Hückel-Näherung für stark verdünnte Elektrolyte bis zu $c=0,01$ mol/l:

$$\log f_{\pm} = -A(z_+ z_-) I^{1/2} \quad (2.11)$$

mit: z_+ = Wertigkeit des Kations,
 z_- = Wertigkeit des Anions.

Das bezeichnende an Gl.(2.11) ist, dass der Aktivitätskoeffizient unabhängig von der Ionenart ist. Er hängt nur von der Art des Elektrolyten (Kationen- und Anionenwertigkeit, Konzentration) ab.

Experimentell findet man bei Elektrolytkonzentrationen über $c=0,01$ mol/l Abweichungen. Für Konzentrationen bis zu $c=0,1$ mol/l gilt noch immer eine von der Ionenart unabhängige Beziehung nach Güntelberg [24]:

$$\log f_{\pm} \approx -\frac{A(z_+ z_-) I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}. \quad (2.12)$$

Für noch höhere Elektrolytkonzentrationen wird dann der Aktivitätskoeffizient auch eine Funktion der individuellen effektiven Grösse a des solvatisierten Ions gemäss der erweiterten Debye-Hückel-Relation [24]:

$$\log f_{\pm} \approx -\frac{A(z_+ z_-) I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (2.13)$$

mit den lösungsmittel- und temperaturabhängigen Konstanten A und B (z.B. für Wasser bei 25°C: $A=0,509 \text{ l}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$, $B=0,033 \text{ l}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}\text{m}^{-1}$). Die Grössenordnung von a liegt für die anorganischen Salze bei $10^{-9} \dots 10^{-8} \text{ m}$.

2.2 Elektrodenpotentialmessung

Um die bisher theoretisch erläuterte Potentialdifferenz zwischen dem Innern der Elektrode und des Elektrolyten mit einem Spannungsmessgerät zu messen, ist es notwendig einen zweiten Leiter als *Ableitelektrode* in die Messlösung zu tauchen. Dann treten aber an der neu gebildeten Phasengrenze Ableitelektrode|Messlösung die analogen chemischen und physikalischen Effekte auf wie bei der Messelektrode. An dieser zweiten Phasengrenze bildet sich eine

zusätzliche Galvanispannung, so dass am Messgerät die Summe mehrerer Galvanispannungen abgelesen wird. Angemerkt sei, dass eine derartige Anordnung - zwei Elektroden in einem gemeinsamen Elektrolyt - eine *elektrochemische Zelle* genannt wird; *eine* Elektrode stellt demnach eine *elektrochemische Halbzelle* dar [33].

Eine Aufteilung der gemessenen elektrischen Spannungen in einen Mess- und Bezugs Elektrodenanteil, sowie in einen Anteil der messgerätebedingten Verluste ist nicht möglich. Man muss sich mit der *Aenderung* der Galvanispannung an einer der beiden Elektroden zufriedengeben und dafür Sorge tragen, dass sich die Galvanispannung der Bezugs- oder Referenzelektrode möglichst wenig ändert.

2.2.1 Silber-Silberchlorid-Bezugs Elektroden

Für viele Routinemessungen benutzt man diese unkomplizierten Elektroden (zweiter Art). Ein Silberdraht, überzogen mit einer Schicht Silberchlorid, spricht gemäss

$$\Delta\phi_{\text{gl}} = \Delta\phi'_{\text{gl}} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.14)$$

auf die Chloridionenaktivität der angrenzenden Lösung an. Ist diese Aktivität in der Messlösung konstant, so kann man dieses Element direkt in die Messlösung tauchen, womit eine *Zelle ohne Ueberführung* aufgebaut wäre. In allen anderen Fällen wird eine ca. 0,1 bis 3 molare KCl-Lösung als Ueberführung (auch *Stromschlüssel*) dazwischengeschaltet. Da die Löslichkeit von AgCl in konzentrierter KCl-Lösung beträchtlich grösser ist als in reinem Wasser, sollte erstere durch Hinzufügen einer kleinen Menge von AgCl als Bodenkörper an AgCl gesättigt sein, um die Lebensdauer der Elektrode zu erhöhen.

Der Begriff des Stromschlüssels und der Ueberführung bedarf noch einer Erklärung. Dazu sei auf das nachstehende Kapitel über die *Diffusionsspannung* verwiesen.

2.2.2 Diffusionsspannung

Nur in günstigen Fällen kann man eine Bezugs Elektrode direkt in die Messlösung tauchen. Im Fall einer Silber/Silberchlorid-Elektrode müsste die Messlösung eine genau festgelegte und konstante Chlorid- und Silberkonzentration haben, deren Bestimmung dann aber wieder eine Messkette erfordert. In der Regel befindet sich ein *Bezugs Elektroden einsatz* in einem besonderen *Elektrolytgefäss*, welches über ein Diaphragma mit der Messlösung verbunden ist [34].

Damit sich bei einer Zelle mit Ueberführung der Bezugs Elektrolyt nicht zu schnell mit der Messlösung vermischt und damit wirkungslos wird, verlangsamt man die Durchmischung, indem man die Berührungsfläche klein hält. Dazu benutzt man Kapillarverbindungen, Keramik- oder Sinterglasdiaphragmen, Schliffe usw. Diese Kontaktstelle hat grossen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der betreffenden EMK-Messung, weil an dieser Stelle die sogenannte *Dif-*

fusionsspannung oder das *Liquid-Junction-Potential* auftritt. Will man mit ionenselektiven Elektroden genaue Messungen durchführen, so muss man für eine entsprechend konstante Diffusionsspannung sorgen. Vom Standpunkt der Reproduzierbarkeit her gesehen ist diese Kontaktzone das schwächste Glied einer Messkette.

Die Grösse der Diffusionsspannung, die aus der Ladungstrennung an der Kontaktstelle zweier Elektrolytlösungen resultiert, lässt sich i.a. nur selten (gleiches Kation und Anion oder gleiche Konzentrationen) auf einfache Weise berechnen, denn dafür muss die Zusammensetzung der aneinandergrenzenden Lösungen genau bekannt sein. In der Praxis ist das aber kaum der Fall.

Bei der Herleitung der Formel zur Berechnung der ungefähren Diffusionsspannung wird die elektrische Differenzstromdichte, die aus den unterschiedlichen Beweglichkeiten der Kationen und Anionen in den Elektrolyten resultiert, gleich der Diffusionsstromdichte aufgrund dieser Ladungstrennung am Diaphragma gesetzt. In erster Näherung erhält man dann aus den Theorien von Planck und Henderson [1] die sogenannte Hendersonsche Lösung für die Diffusionsspannung:

$$E_D = \frac{\sum_i z_i u_i (a_i - a'_i)}{\sum_i z_i^2 u_i (a_i - a'_i)} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i z_i^2 u_i a'_i}{\sum_i z_i^2 u_i a_i} \quad (2.15)$$

mit: u_i = Mobilität des betreffenden Ions i in $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{J}^{-1}\text{mol}$,
 a_i = Aktivität des betreffenden Ions i in der Messlösung in mol/l,
 a'_i = Aktivität des betreffenden Ions i im Referenzelektrolyten in mol/l.

Für einen 1:1-wertigen Elektrolyten, wie das in der Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode verwendete KCl, ergibt sich damit:

$$E_D = \frac{u_+(a_+ - a'_+) - u_-(a_- - a'_-)}{u_+(a_+ - a'_+) + u_-(a_- - a'_-)} \frac{RT}{F} \ln \frac{u_+ a'_+ + u_- a'_-}{u_+ a_+ + u_- a_-} \quad (2.16)$$

mit: $u_{+/-}$ = Mobilität des Kations/Anions,
 $a_{+/-}$ = Aktivität des Kations/Anions in der Messlösung in mol/l,
 $a'_{+/-}$ = Aktivität des Kations/Anions im Referenzelektrolyten in mol/l.

Die über diese Gleichung berechenbare Diffusionsspannung sollte aber nicht zu Korrekturzwecken herangezogen werden. Die Herleitungsbedingungen sind in der Praxis nie erfüllt, da die Hauptannahme, dass die beteiligten Ionen ihren Ortswechsel ausschliesslich unter dem Einfluss eines Konzentrationsgradienten vollziehen, also reine Diffusion vorliegt, selten gegeben ist, da i.a. noch eine Konvektion des Elektrolyten vorliegt. Darüber hinaus würde man zur Berechnung der Einzelionenaktivität den individuellen Aktivitätskoeffizienten benötigen, der jedoch, wie schon in Abschn. 2.1.3 erläutert, einer experimentellen Bestimmung nicht zugänglich ist. Für die Praxis der analytischen Anwendung

einer EMK-Messung kommt es auch nicht auf die absolute Grösse der Diffusionsspannung an, sondern nur auf ihre Konstanz.

2.2.3 Der Bezugsselektrolyt

Um die Diffusionsspannung, wie aus Gln.(2.15) und (2.16) zu ersehen, klein zu halten, kommt es neben dem trivialen Fall $a_i = a_i'$, also gleicher Elektrolyt und gleiche Konzentration auf beiden Seiten des Diaphragmas, darauf an, die Differenz der Kationen- und Anionenmobilitäten im Stromschlüssel-Elektrolyten klein zu halten. Ein geeignetes Salz dafür ist das Kaliumchlorid KCl mit $u_{K^+} = 8,00 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{J}^{-1} \text{mol}$ und $u_{Cl^-} = 8,11 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{J}^{-1} \text{mol}$.

Die Frage nach der notwendigen Konzentration des Bezugsselektrolyten hängt nun wieder eng mit den Eigenschaften der betreffenden Messlösungen zusammen. Liegen in der Messlösung hohe und variable Konzentrationen von Ionen mit grosser Wanderungsgeschwindigkeit vor, so wählt man eine hohe Konzentration an Bezugsselektrolyt. Damit können die grösseren Ueberführungszahlen von H^+ - und OH^- -Ionen schon in ruhenden und grosse Advektionsgeschwindigkeiten von Mess- und Störionen in bewegten Lösungen durch die hohe Konzentration der fast gleich schnell wandernden Stromschlüssel-Ionen kompensiert werden.

Obwohl als Bezugsselektrolyt oft noch eine *gesättigte* KCl-Lösung verwendet wird, ist dies aus praktischen Gründen nicht ratsam. Bei gesättigten Stromschlüssel-Elektrolytlösungen besteht die Gefahr, dass das Salz beim Erkalten oder durch Verdunstung bei längerem Nichtgebrauch auskristallisiert und somit den Stromfluss empfindlich behindern kann.

Daneben kann es vor allem bei verdünnten Messlösungen zu einer Ausfällung von AgCl an der Berührungszone kommen, weil konzentrierte KCl-Lösung *eine grössere* Menge des Ableitelektrodenüberzuges zu lösen vermag. Diese komplex gelöste Menge der schwerlöslichen Verbindung fällt bei Verdünnung der Lösung sofort wieder aus, und dies geschieht eben im Diaphragma, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet. Zur Verhinderung dieses Niederschlages sollten bei der Messung in Lösungen kleiner Ionenstärke 0,1 bis 1 mol/l KCl-Lösungen verwendet werden.

Ein weiterer Nachteil gesättigter Lösungen liegt in der Temperaturabhängigkeit des Sättigungspunktes. Taucht ein Bezugshalbelement in eine gesättigte Lösung, das mit einem Ion des Elektrolyten (Cl^- -Ion) eine reversible Elektrodenreaktion und damit eine stabile Gleichgewichts-Galvanispannung liefert, so hängt die Grösse dieser Spannung gemäss der Nernst-Gleichung von der Aktivität des betreffenden Bezugsions ab. Diese ist aber im Fall einer gesättigten Lösung oft in starkem Masse eine Funktion der Temperatur der Lösung. Je stärker die Löslichkeit des Elektrolytsalzes von der Temperatur abhängt, um so stärker verändert sich die Gleichgewichts-Galvanispannung an der Phasengrenze Bezugshalbelement|Elektrolyt bei oft schwer zu eliminierenden Temperaturvariationen zwischen einzelnen Messungen. Deswegen ist es ratsam, zwar eine konzentrierte, jedoch ungesättigte Lösung als Bezugsselektrolyt zu verwenden. Die Konzentration sollte so weit vom Sättigungspunkt entfernt liegen, dass es

bei den zu erwartenden tiefsten Temperaturen hinreichend lange dauert, bis die Lösung infolge einer Verdunstungskonzentrierung auskristallisiert (bei KCl also maximal 3,5 mol/l).

2.3 Ionenselektive Elektroden

Je nach verwendetem ionenselektivem Material kann man *Festkörpermembran-Elektroden* und *Flüssigmembran-Elektroden* unterscheiden.

Die Festkörpermembran-Elektroden lassen sich noch weiter unterteilen in Metall-, Einkristall-, Polykristall- oder Niederschlags-, Glas-, Email-, Keramik- und Membranelektroden. Wegen der z.T. schlechten elektrischen Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien verwendet man meist geringe Schichtdicken und spricht deshalb von Membranelektroden, wobei je nach dem spezifischen Widerstand des Materials z.B. bei Glas mit bis zu 0,5 mm, bei organischen Materialien mit ca. 1 bis 5 mm und bei den Einkristall- und Niederschlags-Elektroden mit Scheiben von mehr als 3 mm Dicke zu rechnen ist.

Ein Problem bleibt die unbeeinflussbare Weiterleitung des Potentials der betreffenden Elektrodenphase. Nicht immer kann man ein Ende einer aktiven Messleitung einfach in das aktive, d.h. den spezifischen Ionentausch mit der Messlösung vollziehende, Material einbetten. Man schafft damit nämlich eine zusätzliche Phasengrenze mit einem weiteren Spannungsterm im Messstromkreis. Damit an dieser Stelle eine konstante Galvanispannung auftritt, ist eine reversible Reaktion erforderlich. Die Kontaktstelle muss sich wie eine unpolarisierbare Elektrode verhalten, eine Forderung, die nur schwer zu erfüllen ist. Da man auf der Messseite der Membran auf jeden Fall eine weitgehend reversible und unpolarisierbare Elektrodenreaktion mit dem jeweiligen Mession vorliegen hat, liegt es nahe, auf der anderen Seite der ionenselektiven Membran die gleiche Elektrodenreaktion, diesmal aber bei konstanter Aktivität des betreffenden Messions ablaufen zu lassen.

Dies lässt sich gemäss Abschnitt 2.2.1 mit einem Bezugshalbelement erreichen. Es bleibt also nur dafür zu sorgen, dass in der Innenlösung die Aktivität der an den beiden Grenzflächenreaktionen beteiligten Ionen konstant bleibt. Wird in der Mess- und Bezugselektrode die gleiche Bezugshalbzelle verwendet, dann liegt eine *symmetrische Messkette* vor. Wegen der Kompensation ihrer Temperaturkoeffizienten ist sie von messtechnischem Vorteil.

In einigen Fällen (z.B. bei verschiedenen Festkörpermembran-Elektroden) gelingt es auch, die innere Kontaktierungsstelle zum Messgerät, an der die Ueberleitung von der Ionenleitung zur Elektronenleitung (reversible Redox-Reaktion) erfolgt, unpolarisierbar zu halten. Bei einem derartigen Feststoff-Feststoff-Kontakt entfällt die Innenlösung mit den konstanten Ionenaktivitäten. Allerdings muss man bei einer derartigen Konstruktion berücksichtigen, dass sich nun die Effekte der Bezugselektroden nicht mehr kompensieren können. Der Temperaturgang kann z.B. ganz anders verlaufen wie bei einer symmetrischen Zelle. Dies gilt für kommerzielle Flüssig- und Polymer-Membranelektroden. Wegen des thermodynamisch undefinierten Uebergangs hat man bei diese Elektro-

den lange ohne Festableitung konstruiert. Seit einigen Jahren stehen aber nun *Solid-Contact*-Elektroden zur Verfügung.

Im folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenarten entsprechend ihres Konstruktionsprinzips beschrieben [16, 17, 25, 35, 36]. Mess-technik und Kalibrierverfahren, die bei allen Elektroden etwa gleich sind, werden dann im Abschnitt 2.4 beschrieben.

2.3.1 Festkörpermembran-Elektroden

Wenn im folgenden von Festkörpermembran-Elektroden die Rede ist, so sind nur die Varianten gemeint, deren Membran auf Metallbasis produziert wird. Die ebenfalls in diese Kategorie fallenden Glas-, Keramik- oder Emaillelektroden werden aufgrund ihrer Irrelevanz für diese Arbeit nicht beschrieben.

2.3.1.1 Konstruktion

Mit Ausnahme der Fluoridelektrode besteht die Membran der Festkörperelektroden aus einem Mischpressling aus Silbersulfid und einem Schwermetallsulfid (kationenselektive Elektrode) bzw. einem Silberhalogenid (anionenspezifische Elektrode). Prinzipiell folgt man bei der Konstruktion von Festkörpermembran-Elektroden dem grundlegenden Bauschema Messlösung|Membran|Interne Referenz. Alle diese Membranen sind auf einem festen Träger, i.a. einem Polymer wie PVC, aufgebracht und fixiert. Innerhalb des grundlegenden Bauschemas existieren (mindestens) drei Varianten, nach denen die interne Referenz gemäß Abb. 2.1 konstruiert wird:

1. Bei der ersten Variante bildet eine Innenlösung mit innerem Bezugshalb-element die interne Referenz.
2. Bei der zweiten Variante fehlt die Innenlösung und die Membran ist direkt mit dem Kabel zum Messgerät verbunden. Diese Form der Referenzierung wird üblicherweise bei Membranen verwendet, die ein Silbersalz enthalten, wie bei den Br^- -, Cl^- - und anderen halogenidsensitiven Elektroden. Zur Herstellung des elektrischen Kontakts wird dabei ein Silberdraht direkt auf die innere Oberfläche der Membran geklebt. Dabei benutzt man einen Tropfen Epoxylösung oder Berliner Blau, in dem feinstverteilter Silberstaub gelöst ist. Der Vorteil dieser Variante ist, dass keine Innenlösung mehr verdampfen oder auslaufen kann.
3. Bei der letzten Variante erfolgt die Konditionierung der Elektrode über den Niederschlag einer Ionenverbindung auf einen geeigneten Metallelektrodenkörper. Wie beim zweiten Typus wird der Draht zum Voltmeter direkt auf dem Metallkörper kontaktiert, z.B. gelötet.

Die in dieser Arbeit verwendete chloridselektive Festkörpermembran ist vom zweiten Typus (Solid Contact).

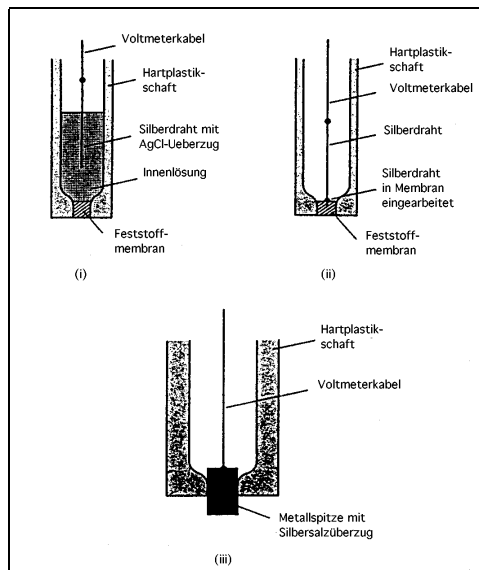


Abb. 2.1: Verschiedene Bauarten für Festkörpermembran-ISEs. (i) mit innerer Referenzfüllung; (ii) Festkontakt-ausführung (Solid Contact); (iii) Metallelektrode mit Ueberzug (nach Evans [25]).

2.3.1.2 Selektivität

Festkörperelektroden zeichnen sich durch eine besonders hohe Selektivität und Beständigkeit aus. Beide Eigenschaften sind auf die extrem niedrigen Löslichkeitsprodukte der verwendeten Membran zurückzuführen.

Wie aus der Tabelle 2.1 zu ersehen, werden durch relativ wenige Substanzen Elektrodenvergiftungen und Querempfindlichkeiten verursacht. Die dort gegebenen Werte der Selektivitätskonstanten sind als obere Grenze zu verstehen. Sie sind statisch, das heisst in ruhendem Messmedium, vom Hersteller bestimmt worden. Für gerührte Lösungen fallen diese Werte i.a. wesentlich geringer aus.

Selektivitätskonstanten	$K_{Cl^- - Br^-}$	$3 \cdot 10^2$
	$K_{Cl^- - J^-}$	$5 \cdot 10^5$
	$K_{Cl^- - CN^-}$	$2 \cdot 10^4$
	$K_{Cl^- - OH^-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Extreme Störionen	S^{-2}	

Tabelle 2.1: Selektivitäten der Solid Contact Chlorid-ISE (sc- Cl^- -ISE).

2.3.1.3 Einstellzeit und Messbereich

Festkörperelektroden haben die schnellste Einstellzeit aller ionenselektiven Elektroden. In gerührten, thermostatisierten Lösungen stellen sich stabile Messspannungen in Bruchteilen von Sekunden ein. Unter Idealbedingungen bei kleinen Messvolumina, guter Mischung und Konzentrationen, die mindestens eine Größenordnung über der Nachweisgrenze liegen, reagieren diese Elektroden auf eine hundertfache Konzentrationsänderung in einigen Millisekunden.

Der Konzentrationsbereich, über den die Elektroden arbeiten, ist abhängig vom verwendeten Membranmaterial. Z.B. reagiert die Silberchloridelektrode, wie andere Silberhalogenidelektroden auch, mit konzentrierten Lösungen des Anions unter Bildung von Haloargentat(I)komplexen wie



Diese Reaktion begrenzt den Messbereich der Elektrode nach oben auf 10^0 mol/l. Der Nernstsche Bereich, in dem die Elektrode gemäss der Nernstschen Gleichung auf Konzentrationsänderungen reagiert, endet schon früher bei $[\text{Cl}^-] = 10^{-1}$ mol/l. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich für hohe Elektrolytkonzentrationen die Messionen gegenseitig beeinflussen, somit deren Aktivität sinkt und die Potentialzunahme bei Konzentrationserhöhung geringer ausfällt als gemäss der Nernstschen Gleichung.

Aus diesem Grunde sollen Elektroden nicht in konzentrierten Lösungen des Messions gelagert werden. Bei längeren Messpausen sollte die Elektrode trocken gelagert werden, nachdem sie mit destilliertem Wasser abgespült und mit einfachem Zellstoff trocken getupft wurde.

Bei sehr kleinen Konzentrationen an der Nachweisgrenze ändert sich das Potential der Elektrode praktisch nicht mehr. Das Potential wird jetzt nahezu ausschliesslich von den dissoziierten Ionen des Membranmaterials gemäss seines Lösungsproduktes bzw. von Verunreinigungen in der Messlösung bestimmt. Mit zunehmender Konzentration läuft dieses Plateau in den Nernstschen Bereich über ($[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l als untere Grenze für die sc- Cl^- -ISE).

2.3.1.4 Stabilität und Lebensdauer

Festkörperelektroden gehören zu den stabilsten ionenselektiven Elektroden. Die Steigung der Elektrodenkennlinie ist auch nach Monaten regelmässigen Gebrauchs konstant. Doch zwei Hauptfaktoren beeinträchtigen die Stabilität dieser Elektroden:

- Da die Elektrode i.a. regelmässig in Messlösungen eingesetzt wird, die Störionen enthalten, bildet sich ein Niederschlagsfilm auf der Membranoberfläche, der die Einstellzeit erhöht und die Stabilität erniedrigt.
- Es können auch Aenderungen innerhalb der Membranoberfläche stattfinden. Nach regelmässigem Gebrauch vor allem in verdünnten Lösungen wird ein Teil der Membran gemäss ihres Lösungsproduktes aufgelöst. Dieser Auflösungsprozess erfolgt nicht homogen auf der Membranoberfläche verteilt. Dieses *Pitting* beeinflusst die Reproduzierbarkeit und die Einstellzeit der Elektrode, da kleine Flüssigkeitsvolumina in diesen Kavitäten von Messlösung zu Messlösung transferiert werden.

Weiterhin kann es bei Lagerung der Elektrode an Luft nach einigen Monaten zur Ausbildung einer Oxidschicht auf der Membranoberfläche kommen. Die Effekte auf die Messung sind wie beim Auflösungseffekt. Durch Polieren mit speziellen Poliermitteln, wie z.B. $0,25 \mu\text{m}$ Bauxit-Poliermehl, können die Elektroden wieder regeneriert werden.

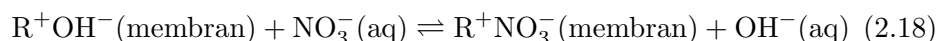
2.3.2 Flüssigmembranelektroden

2.3.2.1 Konstruktion

Die in dieser Arbeit verwendete nitratsensitive Flüssigmembranelektrode ist eine sogenannte Matrixelektrode oder Austauscherelektrode, bei der eine Membran aus PVC verwendet wird. In ihr ist ein ionenselektiver Ionentauscher oder Ionophor einpolymerisiert. Für das Ableitsystem kann wie bei der Festkörperelektrode eine Flüssigverbindung gewählt werden, doch ist die hier benutzte Variante ein Solid-Contact-Typ, bei der die Membran direkt auf das Ableitsystem geklebt wird.

2.3.2.2 Arbeitsprinzip

Als Ionentauscher werden flüssige organische Phasen mit polaren Gruppen verwendet, die je nach dem Vorzeichen der Ladung der Gegenladungsgruppe selektiv Anionen oder Kationen binden können. Diese polaren Gruppen ragen aus der Membranoberfläche heraus und gehen in wässrigen Lösungen anfänglich Verbindungen mit den freien Hydronium- oder Hydroxidionen ein. Bei der Nitratslektrode findet dann in einer Messlösung mit freien Nitrationen an der Membranoberfläche die Austauschreaktion



statt.

2.3.2.3 Selektivität

Der Austauscher ist ein in Wasser schwer, aber in organischen Lösungsmitteln gut löslicher Komplexbildner. Eine Anzahl verschiedener Eigenschaften dieser Komplexbildner, wie geometrischer Aufbau oder der Verteilungskoeffizient zwischen Membran und Messlösung, bestimmen die Selektivität der Elektroden. Die Anzahl der Störionen ist bei den Matrixelektroden grösser als bei den anderen Elektrodentypen (Tab.2.2 für die nitratsensitive Elektrode). In grossen Konzentrationen auftretende Störionen wirken bei längerem Einfluss als Elektrodengift, da sie die Austauscherplätze an der Membranoberfläche besetzen und durch Diffusionsprozesse in die Membran hinein eine Messung unmöglich machen. Eine wirksame Methode, vergiftete Elektroden zu regenerieren, ist eine mehrstündige Lagerung in destilliertem Wasser, anschliessend in einer konzentrierten Lösung des Messions. Organische Bestandteile wie Lösungsmittel, Öle und Fette lösen den Ionophor aus der Membran und zerstören die Elektrode hierbei irreparabel.

Generell ist zu sagen, dass die Werte für die Selektivitätskonstanten der Flüssigmembranelektroden weniger gesichert sind als die der Festkörperelektroden, bei denen sie über weite Konzentrationsbereiche als konstant anzusehen sind. Die Selektivitätskonstanten für Flüssigmembranelektroden können sich auch unabhängig von den Konzentrationen der Mess- und Störionen in der Messlösung ändern.

Selektivitätskonstanten	$K_{\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-}$	0,1
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-}$	25
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{ClO}_4^-}$	5
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{J}^-}$	20
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{Br}^-}$	2
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{S}^{2-}}$	0,05
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{SCN}^-}$	100
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{MnO}_4^-}$	100
	$K_{\text{NO}_3^- - \text{HCO}_3^-}$	0,05
Extreme Störungen	S^{2-} anionische Tenside	

Tabelle 2.2: *Selektivitäten der Solid Contact Nitrat-ISE (sc-NO₃⁻-ISE).*

2.3.2.4 Einstellzeit und Messbereich

Die Einstellzeit der Flüssigmembranelektroden ist wesentlich höher als bei den Festkörperelektroden. Bei der sc-NO₃⁻-ISE beträgt die Zeit zum Erreichen der 90 prozentigen Messantwort gemäss der Nernstschen Gleichung auf eine Verzehnfachung der Nitratkonzentration in einer Messlösung, bestehend aus Grund- oder Leitungswassermatrix und Zugaben von Kaliumnitrat, 5-10 sek bei einer neuen Elektrode und bis zu 60 sek bei alten, mehr als ein Jahr in unregelmässigem Gebrauch gewesenen Elektroden.

Der Messbereich der sc-NO₃⁻-ISE liegt hier zwischen $[\text{NO}_3^-] = 10^{-4} \dots 10^{-1}$ mol/l. Für Konzentrationen unterhalb $[\text{NO}_3^-] = 10^{-1}$ mol/l kommt es zu der in Abschnitt 2.3.2.2 beschriebenen Komplexbildung zwischen dem Mession und den aktiven Molekülen auf der Membranoberfläche. Oberhalb dieser Konzentration diffundiert das Ion in die Membran hinein bevor es zur Komplexbildung im Inneren der Membran kommen kann. In nachfolgenden Messungen in niedriger konzentrierten Lösungen kommt es dann zum Austreten dieser tief eingedrungenen Ionen, die Elektrode driftet und reproduzierbare Messungen sind nur bedingt möglich.

Die untere Grenze für den Nernstschen Messbereich liegt wie bei den Festkörperelektroden in der Grössenordnung von $10^{-5} \dots 10^{-4}$ mol/l ($[\text{NO}_3^-] = 10^{-4}$ mol/l für die sc-NO₃⁻-ISE). Ähnlich wie dort, wird die untere Nachweisgrenze durch die Löslichkeit der Membran, hier des Ionophors und des Bindemittels, bestimmt.

2.3.2.5 Stabilität und Lebensdauer

Die Stabilität des Messsignals der sc-NO₃⁻-ISE wurde für verschiedene natürliche Messmedien, versehen mit Salzen aus Nitrat- und Störionen, getestet. Die Elektrodendrift lag dabei nie über 1,5 mV/h, das entspricht bei idealer Elektrodenteilheit von 59 mV/dek bei 25°C einem Messfehler von 2,5%/h in der

Konzentrationsbestimmung.

Neben den weiter oben angesprochenen Kontaminationen der Membranoberfläche oder des Membraninneren in hochkonzentrierten Lösungen aus Mess- oder Störionen bei lang anhaltender Einwirkung, kommt es allgemein zu Auslösungen der Membrankomponenten bei häufigen Messungen in wässrigen Medien. Dabei wird Wasser in der Matrix gebunden und die Elektrode verliert ihre Selektivität.

Zur Verlängerung der Lebenszeit der Elektrode (mittlerweile 1 1/2 Jahre für die sc-NO_3^- -ISE) wird die Elektrode zwischen den einzelnen Messeinsätzen trocken gelagert. Die Messbereitschaft wird durch 2-stündiges Wässern in Standardlösung, evtl. versetzt mit Messlösung, wieder hergestellt.

2.4 Mess- und Kalibrierverfahren

Die potentiometrische Messung bietet eine Vielzahl von Messverfahren. Es gibt direkte Verfahren, die das Mession direkt erfassen und indirekte, bei denen ein Indikatorion notwendig ist, da die Elektrode nicht auf das Mession reagiert.

Es stehen Messverfahren für Messungen bei wechselnden Ionenstärken, bei driftenden Elektroden sowie bei Steilheits- und Temperaturproblemen zur Verfügung. Es ist jedoch kein Verfahren bekannt, das universell alle denkbaren Forderungen erfüllt. Vielmehr muss empirisch ermittelt werden, welches Verfahren für ein Messproblem ausgewählt werden soll. Im folgenden wird deswegen das robuste und für die ISE-Messsonde felderprobte direkte Messverfahren und dessen Kalibrierung mittels Standardaddition [17] beschrieben.

Direkte potentiometrische Verfahren sind die bekanntesten, einfachsten und am häufigsten eingesetzte Methoden zur Messung mit ionenselektiven Elektroden, die in mehreren Varianten zur Verfügung stehen [16]. Es gibt u.a. eine Variante für den linearen, Nernstschen Bereich der Kennlinie, aber auch solche Varianten, die im nichtlinearen Bereich für kleinste oder grösste Konzentrationsbereiche benutzt werden. Hier wird der praktisch relevante Fall des linearen Bereichs behandelt.

Für die Messung ist zunächst eine Kalibrierung erforderlich. Im linearen Bereich genügt eine Zweipunktkalibrierung, man wählt aber im allgemeinen mehrere Punkte und definiert die Kennlinie so als Regressionsgerade (Abb. 2.2) in einem Diagramm, in dem die Messkettenspannungen gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen werden. Dabei sollten die Konzentrationen so gewählt werden, dass sie einen Messbereich von mindestens einer und höchstens zwei Dekaden einschliessen.

Das Standardadditionsverfahren ist ein Inkrementverfahren, bei dem ein Teil des Kalibriervorgangs in die Messwerterfassung integriert wird. Beim Standardadditionsverfahren werden der Probe bekannte Mengen des Messions zugesetzt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Unempfindlichkeit gegen Verschiebungen der Kennlinie, wie sie bei Änderungen des Diffusionspotentials durch unterschiedliche Ionenstärken oder durch ein Driften der Elektrode auftreten. Beide Faktoren sollten aber möglichst klein gehalten werden.

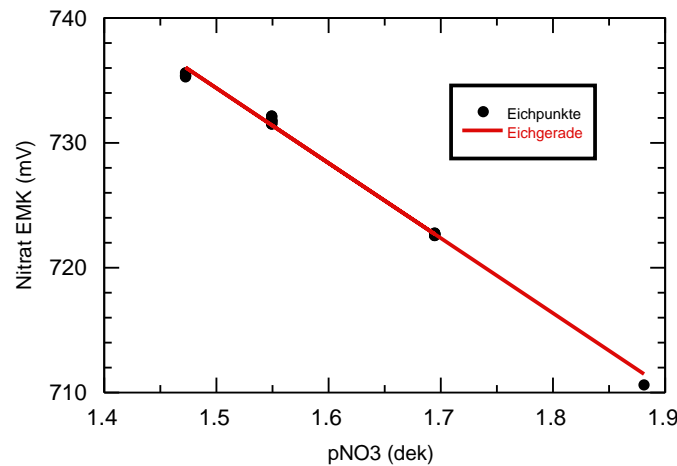


Abb. 2.2: Mittels Standardaddition erhaltene Eichgerade für den Nitratsensor der ISE-Sonde. pNO_3 ist der negative dekadische Logarithmus der Nitratkonzentration der Kalibrierlösung.

Wie schon in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, kann man durch geeignete Wahl des Bezugsselektrolyten in der Referenzelektrode der Messkette das Diffusionspotential konstant halten. Die Driftrate hängt von der verwendeten Elektrode, mitunter auch vom Hersteller ab. Abb. 2.3 zeigt eine Driftmessung für den in dieser Arbeit verwendeten Nitratsensor über eine Zeitspanne von mehr als drei Stunden. Eine Nichtberücksichtigung der Sensordrift würde ein Messungsgenauigkeit von zwei Konzentrationsprozenten pro Stunde induzieren. Ueber die Zeitspanne einer gewöhnlichen Bohrlochmessung ist dieser Faktor also zu vernachlässigen.

Die Steilheit einer Elektrode ist im Nernstschen Bereich der Kennlinie eine Funktion der Temperatur allein. Da sich das Standardadditionsverfahren nicht für Messungen eignet, bei denen sich die Steilheit der Elektrode ändert, muss zusätzlich eine Temperaturkompensation während der Kalibrierung vorgenommen werden, wie im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.4.1 Temperaturkompensation

Die Temperaturabhängigkeit des Messsignals einer ISE ergibt sich aus der Nernst- bzw. Nikolski-Gleichung (2.5) bzw. (2.6) mit der Elektrodensteilheit $S = \frac{RT}{zF}$.

Kalibriergeraden, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden, ergeben eine Kurvenschar, die sich im Idealfall in einem Punkt, dem *Isothermenschnittpunkt*, schneiden (Abb. 2.4). Diesen Punkt ermittelt man, indem man für mindestens zwei Temperaturen die Elektrodenkennlinien wie oben beschrieben ermittelt.

Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden muss für jeden Anwendungsfall empirisch ermittelt werden. Er fällt selten mit dem Nullpunkt einer idealen Messkette zusammen, an dem die Spannung 0 mV beträgt, sondern liegt gewöhnlich bei einer Messionenaktivität a_T und einem Potential E_T . Die Lage des Isother-

menschnittpunktes ist für die Temperaturkompensation einer potentiometrischen Messung von grosser praktischer Bedeutung. Wird lediglich die Nernst-Steigung berücksichtigt, so dreht man die Kalibrierkurve um den Kettennullpunkt. Das bedeutet, dass bei Messungen in nicht thermostatisierten Lösungen entsprechend grosse Konzentrationsbestimmungsfehler entstehen können.

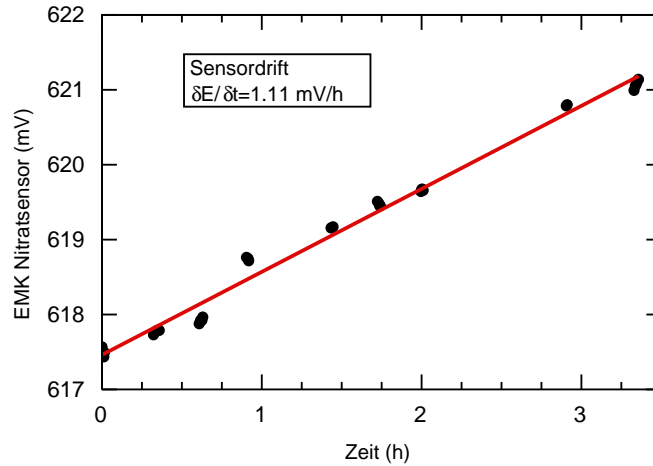


Abb. 2.3: EMK-Driftmessung am Nitratsensor der ISE-Sonde. Ursachen der Drift sind neben den Auslösungsprozessen an der Sensormembran vor allem Temperaturschwankungen in der Messelektronik.

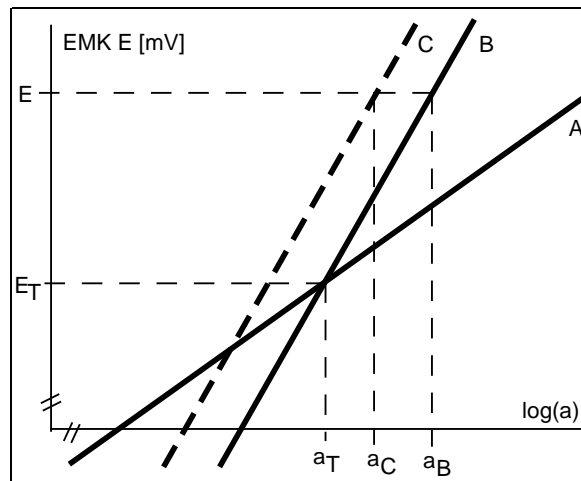


Abb. 2.4: Isothermenschnittpunkt und Kalibration bei unterschiedlicher Temperatur. Während A die Kalibriergerade bei einer niedrigen Temperatur darstellt, sind B und C die Geraden bei einer höheren Temperatur, jeweils mit und ohne Temperaturkompensation. $|a_C - a_B|$ ist der Fehler in der Aktivitätsbestimmung aus dem Messwert E ohne Berücksichtigung der Kompensation.

Kapitel 3

Potentiometrische ISE-Messsonde

3.1 Sondenaufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit vom Autor konzipierte und entwickelte ionenselektive Bohrlochsonde (Abb. 3.1a-c) hat eine Länge von 1,15 m und einen Durchmesser von 41mm. Im Sondenfuss sind Plätze für mindestens drei ISEs vorgesehen, die je nach Einsatzanforderungen ausgetauscht werden können (auch vor Ort), sowie Plätze für eine Referenzelektrode und einen optionalen Temperaturfühler (Pt100 oder Pt1000), dessen Messwert bei einigen Anwendungen zur Korrektur der Messkettenspannungen benötigt wird.

Folgende ISEs mit Druckbeständigkeiten von mindestens 250 bar liegen zur Zeit als feldgetestete Sensitroden in Grundwasserüberwachungssystemen und Bohrlochmesssonden vor:

- Flüssigmembran-PVC-Nitrat-ISE
- Festkörper-Chlorid-ISE
- Festkörper-pH-ISE
- Festkörper-Redox-ISE

Die Sonderelektronik besteht aus einem hochohmigen Verstärkerkreis ($R > 10^9 \Omega$) zur möglichst stromlosen Erfassung der Messkettenspannungen. Dieser liefert die Gleichspannungen, die über einen Analog/Digitalwandler und einen



Abbildung 3.1a: Gesamtansicht der ISE-Loggingsonde, Länge 1150 mm, Durchmesser 41 mm.

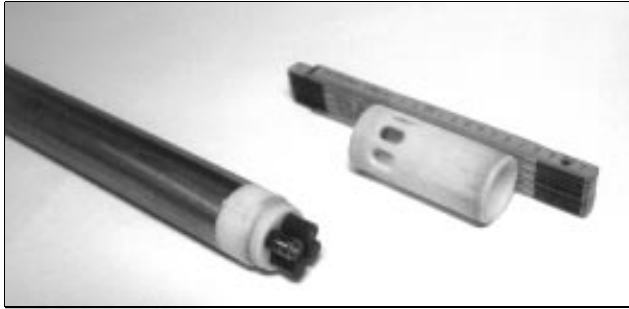


Abb. 3.1b: Ansicht des Sondenmesskopfes bei demontiertem Schutz- und Anströmungskorb. Sondersitz und Schutzkorb sind zur Vermeidung von Streupotentialen aus Delrin-Plastikwerkstoff gefertigt.



Abb. 3.1c: Detailansicht des Messkopfes mit pH-, Nitrat-, Chlorid-ISEs und dem Referenzsensor.

Multiplexer der in der Sonde befindlichen CPU als Eingabedaten zugeführt werden. Der 16bit-A/D-Wandler nimmt die Messkettenspannungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,015$ mV im Auflösungsbereich der verwendeten ISEs auf, der bei $\pm 0,5$ mV liegt. Der A/D-Wandler verfügt über sechs analoge Eingänge, so dass maximal sechs Parameter simultan auf der Sonde gemessen werden können. Die Abfrage des Multiplexers erfolgt nach jedem gefahrenen Zentimeter, wenn die Sonde im Teufenmodus misst, also entsprechend der gewählten Fahrgeschwindigkeit nach einer variablen Zeitspanne, oder nach einem fest definierten Zeitintervall von 2,4 sek Dauer pro Parameter, wenn die Sonde stationär im Zeitmodus arbeitet. Die so aufgenommenen Daten werden digital (Vermeidung von Bohrlochkabeinflüssen) an den Computer der Uebertagesmesseinheit gesendet, dort an einem Bildschirm dargestellt und digital gespeichert (Abb. 3.2). Die verwendete Bohrlochmessapparatur ist eine Standardausrüstung, mit der alle sonstigen feldüblichen Messungen ohne Modifikation ebenfalls durchgeführt werden können (siehe dazu auch Kapitel 4.1).

3.2 Potentialmessungen

Im zweiten Kapitel wurden die Grundlagen für potentiometrische Messungen angegeben, wie sie für Messungen im Labor, also unter kontrollierten oder zumindest kontrollierbaren Bedingungen, gelten. Werden die ionenselektiven Sensoren nun auf eine Bohrlochmesssonde aufgebracht und in das Messgut in-situ eingefahren, so sind die Einflüsse von Temperatur, Druck, Spülflüssigkeit, Lithologie, Sondenbewegung und Sensoranströmung nur begrenzt oder gar nicht zu kontrollieren. Diese Einflüsse müssen aus den Messdaten herausgerechnet oder über das Sondendesign wenigstens klein gehalten werden.

Allgemein gilt für die gemessene EMK an einem ionenselektiven Sensor im Nernstschen Bereich mit vernachlässigbaren Störioneneinfluss auf den Sensor

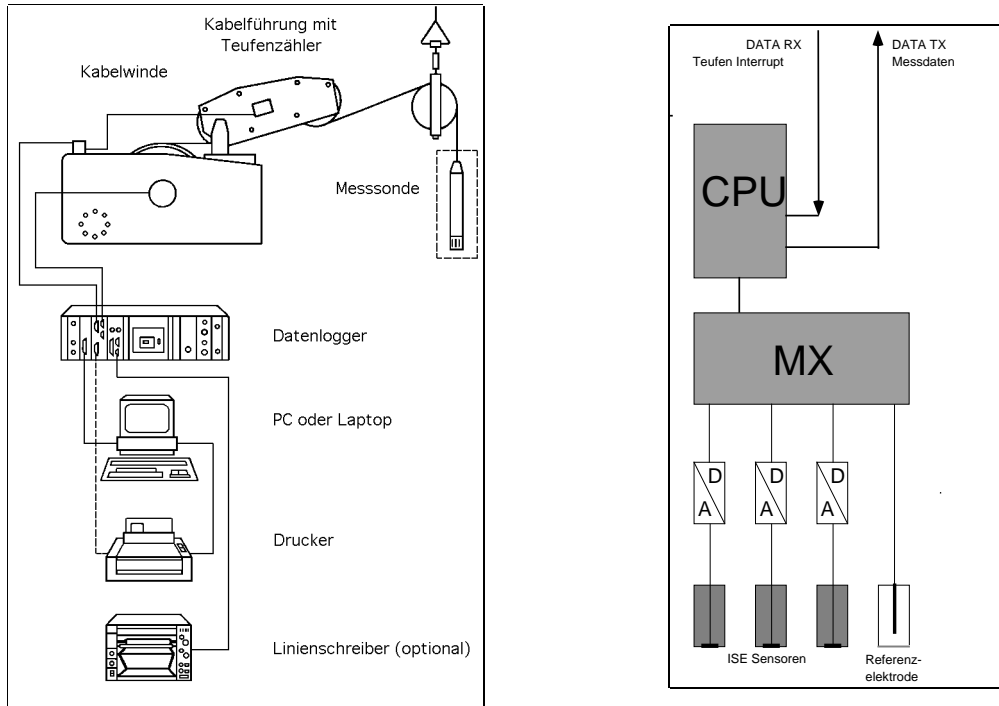


Abb. 3.2: Die Abbildung links zeigt eine Standardbohrlochmessausrüstung zur Durchführung von ISE-Sondenmessungen inklusive der externen Versorgungs- und Signalleitungen. Die rechte Abbildung verdeutlicht den im Text beschriebenen Signalweg in der ISE-Messsonde.

$$E(a(T, I)|p, T, \text{ext. Felder}) = E_T(p, \text{ext. Felder}) + S(T) \log \frac{a(T, I)}{a_T}, \quad (3.1)$$

wobei hier eine temperaturkompensierende Kalibrierung mit Isothermenschnittpunkt (a_T, E_T) vorausgesetzt wird (siehe Abschnitt 2.4). Wie im vorherigen Kapitel dargelegt, gilt diese Gleichung nur, wenn die gemessene EMK einer Gleichgewichts-Galvanispannung entspricht. Diese Annahme ist nicht ganz richtig, wenn Fahrtmessungen mit der Sonde durchgeführt werden. Ionenselektive Sensoren reagieren auf variable Milieuparameter mit verzögerter Messantwort. Weiterhin zeigt ein bewegter Sensor immer eine erhöhte EMK gegenüber der eines im Messmedium ruhenden Sensors an. Dieses Problem kann aber befriedigend gelöst werden, wie im folgenden Abschnitt *Anströmeffekte* und im nachfolgenden Kapitel 4 unter *Teufenauflösung* gezeigt wird.

Für den Messkettenoffset E_T sei nun am jedem Logpunkt während der Fahrtmessung

$$E_T(p, v) = E_T(p_0, v_0) + \Delta E((p, v), (p_0, v_0)) \quad (3.2)$$

wobei hier angenommen wird, dass das einzige wirksame externe Feld die relative Anströmung mit Geschwindigkeit v des bewegten Sensors in der Bohrlochwassersäule ist und (p, v) ein am Logpunkt und (p_0, v_0) ein am Kalibrierpunkt

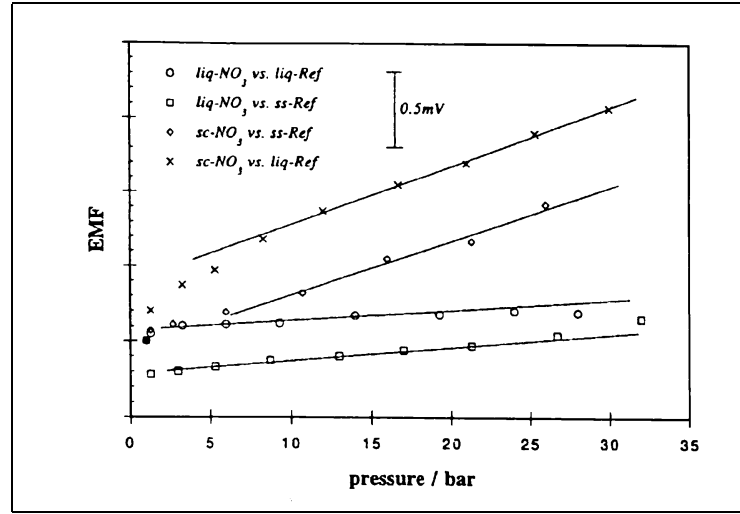


Abb. 3.3: Nitrat-Potentiale (EMF) als Funktion des Drucks für vier Bauarten einer elektrochemischen Zelle (nach Müller [20]). Die Kombination $sc\text{-NO}_3$ vs. liq. Ref. wird auf der ISE-Bohrlochsonde eingesetzt.

genommener Milieuparametervektor ist.

Für den Korrekturterm wird nun angesetzt:

$$\Delta E((p, v), (p_0, v_0)) = \Delta E_T(p|p_0, v_0) + \Delta E_T(v|p_0, v_0). \quad (3.3)$$

Die Summanden dieses Ausdrucks werden in den beiden folgenden Abschnitten behandelt.

3.2.1 Druckabhängigkeit der Sensorantwort

Für Drücke bis zur Größenordnung von 500 bar kann man in guter Näherung (Müller [20]) setzen

$$\Delta E_T(p|p_0, v_0) = \left(\frac{\partial E_T}{\partial p_0} \right)_{(T, v_0)} (p - p_0) \quad (3.4)$$

$$= \frac{\bar{V}}{zF} (p - p_0). \quad (3.5)$$

Dabei ist \bar{V} das partielle molare Volumen des Messions zu den aktuellen Milieuparametern. Aufgrund der Kleinheit von \bar{V} für die der ISE zugänglichen Messionen Chlorid, Nitrat und Hydroniumion, wird hier mit einem Fehler unter 1% für Drücke bis 20 bar entsprechend einer Messtiefe von 200 m unter Bohrlochwasserspiegel

$$\Delta E_T(p|p_0, v_0) = 0 \quad (3.6)$$

gesetzt.

Für den Nitratsensor speziell gilt theoretisch mit $\bar{V}_{\text{NO}_3} = 29.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ eine

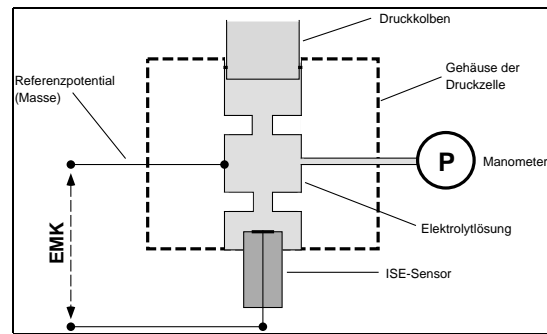


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der benutzten Zelle zur Druckprüfung der auf der ISE-Sonde installierten Sensitroden.

Druckabhängigkeit von $\Delta E_T(p|p_0) = 31 \mu\text{V}/\text{bar}$ entsprechend einem Konzentrationsbestimmungsfehler von $5 \cdot 10^{-4}$ dek/bar.

Die Druckabhängigkeit der Sensorantwort ist ein wenig untersuchtes Gebiet. Für pH-Glaselektroden, die für ozeanographische Tiefensondierungen benutzt wurden, nahm Whitfield [21] Asymmetriespannungen (Spannungen, die man trotz identischer Aussen- und Innenelektrolyte und identischer Ableitelektroden misst) für den Druckbereich von 1 bis 2000 bar auf und fand eine lineare Abhängigkeit von $0,3 \mu\text{V}/\text{bar}$ über diesen Druckbereich. Ebenfalls für pH-Glaselektroden hat Distéche [22, 23] eine lineare Druckabhängigkeit von $2 \mu\text{V}/\text{bar}$ für den Druckbereich von 1 bis 1000 bar gemessen.

Für PVC-Nitratelektroden, wie auf der ISE-Sonde verwendet, hat Müller [20] Drucktests im Bereich von 1 bis 30 bar durchgeführt. Er untersuchte die Druckabhängigkeit verschiedener Systeme aus Solid-Contact- NO_3 -ISE und NO_3 -ISEs mit innerer Referenzfüllung gegen Referenzelektroden, wie die Ag/AgCl-Elektrode mit 3 molarer KCl-Lösung als Ueberführung oder einer Festkörper-Elektrode aus einem KCl/ Al_2O_3 -Pressling. Dabei zeigten die Systeme, bei denen ISEs mit innerer Referenzfüllung benutzt wurden, die geringste Druckabhängigkeit mit $10 \mu\text{V}/\text{bar}$ und jene mit Solid-Contact-ISEs die grösste Abhängigkeit mit $40 \mu\text{V}/\text{bar}$, wie in Abb. 3.3 zu sehen.

Zum Test der Druckverträglichkeit der auf der Messsonde installierten ISEs wurde eine Druckzelle gebaut (Abb. 3.4), mit der die Integrität der Sensoren von 1 bis 250 bar, entsprechend 2500 m Wassersäule im Bohrloch, überprüft wurde. Die Festkörper-Cl- und -pH-Elektroden zeigten dabei eine lineare Druckabhängigkeit von $5 \mu\text{V}/\text{bar}$, der Solid-Contact- NO_3 -Sensor eine von $40 \mu\text{V}/\text{bar}$ gegenüber der Al_2O_3 -Referenzelektrode des Druckgehäuses. Selbst nach mehrmaliger Versuchswiederholung war keine Hysterese im Sensormesswert vor und nach der Druckbeaufschlagung messbar. In der Arbeit von Müller [20] wurden durch genaue Messungen des Spannungsverlaufs während der Entlastungsphase Hystereseeffekte gefunden, wobei die geringste Abweichung von $0,2 \text{ mV}$ bei der Kombination Solid-Contact-ISE und Referenz mit Innenelektrolyt gefunden wurde. Diese Kombination wird auch auf der ISE-Messsonde eingesetzt, so dass Hysteresefehler bei Mehrfachbefahrung einer Bohrung gering gehalten werden können.

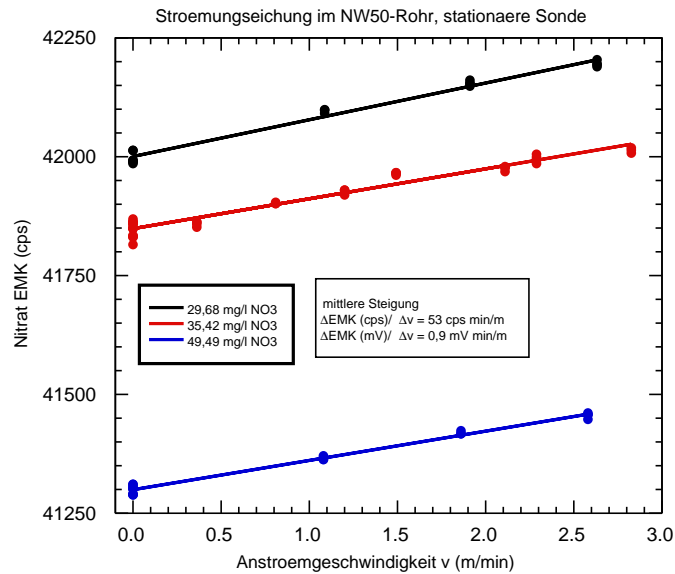


Abb. 3.5a: Abhängigkeit der gemessenen elektromotrischen Kraft EMK am Nitratsensor von der Fließgeschwindigkeit des Messgutes. Die Anströmung erfolgt bei stationär eingebauter Sonde in einem vertikalen Rohr von unten her. Dargestellt sind die Messdaten für Geschwindigkeiten bis 3 m/min.

3.2.2 Anströmeffekte

Bei Anströmung der ISEs im wässrigen Messmedium stellt sich je nach Grösse der Relativbewegung eine Verschiebung der gemessenen Elektrodenspannungen ein. Bei den hier verwendeten Cl⁻, NO₃⁻ und pH-Sensitroden nimmt die Elektrodenspannung zu. Diese Spannungsänderung ist unabhängig von der Richtung der Anströmung.

Zur Quantifizierung des Effekts, bei Labormessungen auch *Rühreffekt* genannt, wurden zwei Versuchsreihen mit dem Solid-Contact-NO₃-Sensor auf der ISE-Messsonde durchgeführt. Beim ersten Versuch wurde die Messsonde stationär in einem NW50-PVC-Rohr eingebaut und mit unterschiedlichen Fließraten entsprechend 0 bis 8 m/min vom Sondenfuss und vom Sondenkopf her angeströmt, wobei jeweils drei Durchgänge mit verschiedenen Nitratkonzentrationen im Messgut realisiert wurden. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abb. 3.5 wiedergegeben. Darin ist zu erkennen, dass unabhängig von der verwendeten Konzentration die gemessene EMK bis zu einer Anströmgeschwindigkeit von 3 m/min mit 0,9 mV min/m ansteigt. Darüber liegt die Steigung nur noch bei 0,3 mV min/m.

Beim zweiten Versuch wurde die Sonde in einem NW90-PVC-Rohr gegen eine Anströmung vom Sondenfuss her bewegt sowie stationär eingebaut (Abb. 3.6). Das Messgut hatte eine Nitratkonzentration von 4,7 mg/l. Die Strömungsraten der relativ zur Sonde bewegten Wassersäule entsprachen einer mittleren Anströmgeschwindigkeit von 0 bis 3 m/min. Auch hier lag der Anströmeffekt

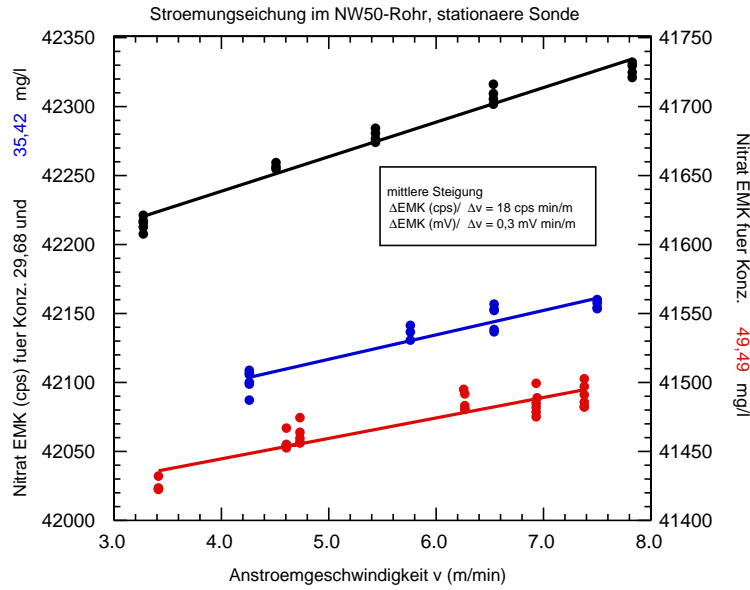


Abb. 3.5b: Wie Abb.3.5a, für Strömungsgeschwindigkeiten von 3 bis 8 m/min.

bei 0,3 mV min/m. Interessant hierbei ist, dass der *Fahreffekt* einfach durch Abzug der Kabelgeschwindigkeit kompensiert werden kann.

Dass der Anströmeffekt weitestgehend unabhängig von der Konzentration des Messions oder der Ionenstärke im Messgut ist, gilt nur für kleine bis mittlere Konzentrationen bis 10^{-3} mol/l. Tests, die in einer Bohrung mit bis zu 10^{-2} mol/l Konzentration des Messions und 10^{-1} mol/l Ionenstärke durchgeführt wurden, zeigten keine messbaren Unterschiede in der Sensorantwort bei unterschiedlich gewählten Kabelgeschwindigkeiten.

Für den Term der Geschwindigkeitskorrektur des Messketten-Offsets erhält man somit aus den Untersuchungen am Nitratsensor

$$\Delta E_T(v|p_0, v_0) = 0,9|v_{rel} - v_0| \text{ mV} \quad (3.7)$$

$$\text{für } |v_{rel} - v_0| \leq 3 \text{ m/min}$$

$$= 1,8 + 0,3|v_{rel} - v_0| \text{ mV} \quad (3.8)$$

$$\text{für } |v_{rel} - v_0| > 3 \text{ m/min.}$$

I.a. wird man die Referenzgeschwindigkeit $v_0 = 0$ wählen müssen, wenn man z.B. an der Bohrung vor Ort die Kalibration in einem Messbehälter mit Spülungsproben durchführt. Dann sollte die Fahrtgeschwindigkeit der Sonde so gewählt werden, dass man in dem Bereich von $\Delta E_T(v|p_0, v_0)$ messen kann, in dem der Anströmeffekt am geringsten ist, also für $v_{Kabel} \geq 3 \text{ m/min}$. Hat man jedoch einen Rührer zur Hand, so kann man v_0 der Kabelgeschwindigkeit und der maximalen Strömungsgeschwindigkeit, entsprechend der maximalen Pump-rate bei gegebenem Bohrlochkaliber, im produzierenden Bohrloch anpassen und somit $\Delta E_T(v|p_0, v_0)$ klein halten.

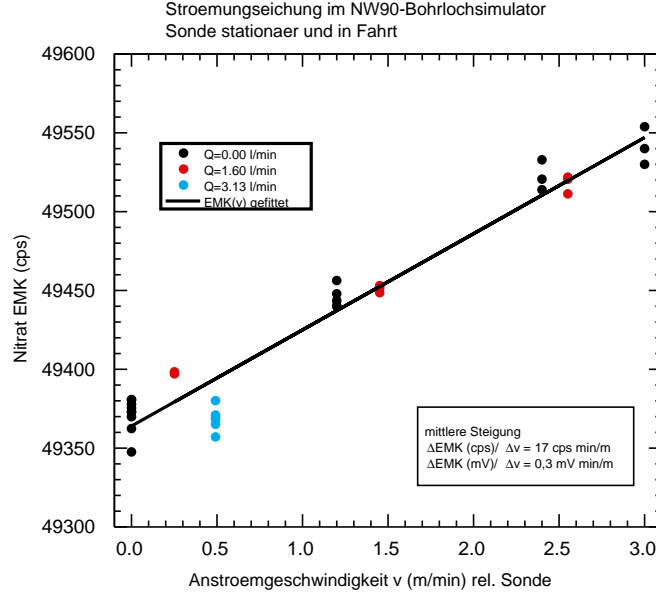
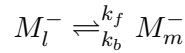


Abb. 3.6: Abhängigkeit der gemessenen elektromotrischen Kraft EMK am Nitratsensor von der Fließgeschwindigkeit des Messgutes im Falle einer stationär eingebauten oder abwärts gefahrenen Sonde. Die Messungen wurden im Bohrlochsimulator zu den in der Legende angegebenen Fließraten durchgeführt.

3.2.2.1 Ein Modell für stationäre Galvanipotentiale

Es bleibt nun noch zu klären, warum sich die EMK bei Anströmung ändert und ob es sich bei der gemessenen EMK um Gleichgewichts-Galvanispannungen handelt, also ob es erlaubt ist die Nernstsche Gleichung zur Konzentrationsbestimmung des Messions heranzuziehen. Im Abschnitt 2.1 wurden Strömungspotentiale für die Erklärung des Rühreffekts herangezogen. Dabei wurde impliziert, dass bei einer stationären Anströmung das Strömungspotential ein additiver Anteil des gemessenen Galvanipotentials ist und einen stabilen Messwert liefert. Dass nun aus diesem *stationären Galvanipotential* auf die Konzentration des Messions gemäss der Nernst- bzw. Nikolski-Gleichung geschlossen werden darf, lässt sich mittels eines kinetischen Modells für ein stark vereinfachtes stationäres Durchflusssystem zeigen. Darin wird ein endliches Volumen, das den angeströmten Sensor einschliesst, als kontinuierliches (homogen verteilte Elektrodenphase) und offenes System (Masseneintrag und -austrag) angesehen. Innerhalb dieses Volumens findet z.B. die Netto-Elektrodenreaktion



von an der Elektrode gebundenen (M_m^-) und in Lösung befindlichen (M_l^-) Ionen mit der Rate k_f nach rechts und mit k_b nach links statt. Mit Hilfe der Fluid-Transferrate $r = Q/V$ der Volumenfließrate Q durch das betrachtete Volumen V erhält man für die zeitliche Änderung der Konzentrationen C_l und C_m des Messions in der Flüssigkeits- und Membranphase (Stumm [24])

$$\frac{dC_l}{dt} = \frac{r + k_b}{r + k_b + k_f} \bar{C}_{l,0}$$

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{k_f}{k_b + k_f} \bar{C}_{l,0},$$

wobei $\bar{C}_{l,0}$ der konstante Zufluss des Messions in das Volumen V ist. Unter stationären Bedingungen verschwinden die Zeitableitungen auf den linken Seiten und es ergibt sich einfach

$$\begin{aligned} \frac{C_l}{C_m} &= \frac{1}{K} f(r) \quad \text{mit} \\ f(r) &= (1 + K) \frac{1 + \tau_b r}{1 + K + \tau_b r}. \end{aligned}$$

Darin ist $K = k_f/k_b = \tau_b/\tau_f$ die Gleichgewichtskonstante der Elektrodenreaktion. Setzt man diesen Ausdruck in die Nernstsche Gleichung für verdünnte Lösungen (Aktivitätskoeffizient = 1) ein, so folgt für die gemessene EMK

$$E(c|r) = E_0 + S \log C_m \quad (3.9)$$

$$= E_0 + S \log C_l - S \log \frac{1}{K} f(r). \quad (3.10)$$

Für $r \rightarrow 0$ läuft $f(r) \rightarrow 1$, und das klassische Resultat für die Messung von Gleichgewichts-Galvanispannungen folgt. Für endliche Anströmungen nimmt $\log f$ erst stark zu, um dann für grosse Anströmgeschwindigkeiten einen konstanten Wert anzunehmen. Dies ist auch bei realen Elektroden zu erwarten, da sich die diffusive Gouy-Chapman-Schicht nicht mehr aufbauen kann und nur noch die Aktivität der relativ fest an der Membran gebundenen Messionen in der inneren Helmholtzschicht zum Sensorsignal beitragen können. Das Verhalten der Messkettenspannung in obigen Anströmversuchen entspricht dem Verlauf von $\log f$ für kleine und mittlere Fluid-Transferraten, bei denen der Sättigungswert noch nicht erreicht worden ist, sowie dem Verhalten für Konzentrationen des Messions bis zu einer Grössenordnung von 10^{-3} mol/l.

3.2.3 Spülungseffekte

Unter diesen Punkt fallen alle Einwirkungen auf die ionenselektive Messung, die durch Chemismus und Zusammensetzung der Bohrlochflüssigkeit bedingt sind. Drei Einflüsse seien hier besonders erwähnt, nämlich

- der pH-Wert der Spülung,
- der Gehalt an suspendiertem tonigen oder schluffigem Schwebstoffgehalt und
- die Ionenstärke der Spülungsmatrix.

Der pH-Wert kann entweder das Messgut beeinflussen oder direkt auf die Membran einwirken. Der Einfluss auf das Messgut ist abhängig von der zu bestimmenden Substanz. Das Mession kann je nach pH-Wert als eine nicht zu erfassende Verbindung vorliegen. Bei sehr niedrigen oder sehr hohen pH-Werten kann es zu Beeinflussungen der Elektroden im Membranbereich kommen. Z.B. hat die in der Messsonde verwendete Chlorid-ISE einen optimalen pH-Wertebereich

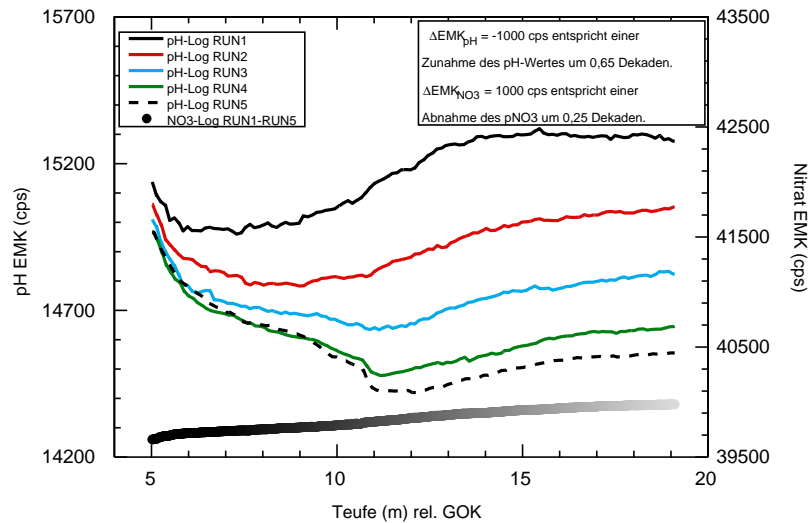


Abb. 3.7: *Simultan während der Mehrfachbefahrung einer Bohrung mit der ISE-Sonde aufgenommene pH- und Nitratprofillogs. Aufgrund von Lösungserscheinungen an der Bohrlochwand steigt der Tonsuspensionsgehalt der Spülung mit der Zeit an.*

von 3-12 (Vergleich: unbelastetes Trinkwasser 7-8), in dem das Hydroniumion über die Querempfindlichkeit der Cl^- -Sensitrode wohl als Störion, nicht aber als Elektrodengift wirkt. Die Nitratsensitrode wird hingegen durch den pH-Wert nicht beeinflusst.

Suspendierte Tonpartikel sind schwach basische Konstituenten in der Wassermatrix, erhöhen also den pH-Wert in der Bohrlochwassersäule leicht. Schluff- und Tonpartikel können selbst in verfilterten Grundwassermessstellen aufgrund ihrer geringen Korngrösse durch die Filterschüttung hindurch in die Grundwassermessstelle gelangen und somit die Messung in dieser beeinflussen.

Allgemein verändern Schwebstoffe im Messgut die zu messende Elektroden-spannung. Es gibt aber keinen einheitlichen Trend, nur einen Namen hat man für dieses Phänomen schon gefunden, den *Pallmann-Effekt* (Müller [40]).

Abb. 3.7 zeigt ein Feldbeispiel mit der vorliegenden ISE-Sonde, bei dem die Auslösung tonigen Materials aus der Bohrlochwand im Bereich einer Störungszone (Teufe 10,50 m) registriert wird. Die Bohrung wurde über eine Zeitspanne von vier Stunden fünf mal befahren (LOG 1 bis LOG 5), wobei jeweils simultan Nitrat- und pH-Messwerte aufgenommen wurden. Die Zunahme des tonigen Schwebstoffgehaltes in der Bohrlochwassersäule und das Absinken der Tonpartikel zum Bohrlochfuss hin sind deutlich in den pH-Messkurven dokumentiert. Der Nitratsensor hingegen zeigt keinerlei Veränderung seines Messwertes im sich ändernden Milieu.

Die wichtigste Einflussgrösse auf die Direktpotentiometrie ist die Summe aller in der Probe enthaltenen dissoziierten Salze (Ionenstärke). Jede im Messgut vorhandene Substanz hat einen Einfluss auf die Messkettenspannung. Die Grösse dieser Beeinflussung hängt, sofern es sich nicht um Störionen, Komplexbildner oder Elektrodengifte (Stoffe, die durch Austauschreaktionen an der

Elektrodenmembran diese für die Messung unbrauchbar machen) handelt, von der Konzentration und Ladung der Ionen, nicht aber von deren speziellen Art, ab (Camman [17], Kolditz [41]).

Die Ionenstärke wirkt über den Aktivitätskoeffizienten auf die Messkettenspannung (siehe dazu Abschn. 2.1.3). Je nach Anforderung an die Messung müssen dazu Korrekturen vorgenommen werden.

Soll z.B. eine Nitratmessung zur Wassergütebestimmung, bei der Nitratgehalte bis zu 50 mg/l ($8 \cdot 10^{-4}$ mol/l), entsprechend dem zulässigen Grenzwert im Trinkwasser, erwartet werden, in einer Grundwassermessstelle mit homogener Wassermatrix und typischer Ionenstärke von 10^{-2} mol/l erfolgen, so braucht man keine Messwertkorrekturen bei der Konzentrationsbestimmung vornehmen, wenn die Vor-Ort-Kalibration in einer Wasserprobe aus dieser Grundwassermessstelle durchgeführt wurde.

Bei Messungen in variabler Matrix kann eine Messung ohne Korrektur für die Ionenstärke nur erfolgen, wenn die Aktivität des Messions bestimmt werden soll. Bei einer Konzentrationsbestimmung muss hier die Ionenstärke $I(z)$ zu jeder Kote z im Bohrloch bekannt sein.

Nach der Eliminierung von Druck- und Anströmeffekten liegen die korrigierten Messspannungen

$$E(a(T, I)|p_0, v_0, T) = E_T(p_0, v_0) + S(T) \log \frac{a(T, I)}{a_T} \quad (3.11)$$

$$a(T, I) = f(I, T) \cdot c \quad (3.12)$$

vor, wobei $(a_T, E_T(p_0, v_0))$ und $S(T)$ aus der Sensorkalibration bekannt sind, so dass sich bei bekannter funktionaler Form von $f(I, T)$ sofort die Konzentrationen c des Messions berechnen lassen.

Es liegen theoretische und empirische Beziehungen zwischen der elektrolitischen Leitfähigkeit κ und der Ionenstärke eines wässrigen Messgutes vor (Laxen [18], Hale, Tsang [6]), so dass Leitfähigkeitslogs zur Bestimmung der Ionenstärke in-situ benutzt werden können.

Die Beziehung von Laxen z.B. basiert auf den klassischen Leitfähigkeitsgesetzen Debye-Hückels und ist gültig für Ionenstärken $I \leq 10^{-1}$ mol/l:

$$\kappa_{25}^L = \sum_i |z_i| c_i \left(\lambda_i^0 - x_i \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) \quad (3.13)$$

mit: κ_{25}^L = elektrische Leitfähigkeit bei 25°C in $\mu\text{S}/\text{cm}$,
 c_i = Stoffmengenkonzentration des Ions der Sorte i in mol/l,
 z_i = Ladungszahl der Ionensorte i ,
 I = Ionenstärke in mol/l,
 λ_i^0 = Äquivalenzleitfähigkeit der Einzelionen bei 25°C und unendlicher Verdünnung,
 x_i = Korrekturfaktor für die Äquivalenzleitfähigkeit bei endlichen Verdünnungen für Ionenstärken $I \leq 10^{-1}$ mol/l.

Maier und Grohmann [19] fanden empirisch aus 130 Grundwasserproben, deren Matrix vornehmlich Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- enthielt und deren Leitfähigkeit

zwischen 200 und 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ begrenzt war

$$\kappa_{25}^{MG} = 6,08 \cdot 10^4 \cdot I \quad \text{für} \quad 3 \cdot 10^{-3} \leq I \leq 10^{-2} \text{mol/l.} \quad (3.14)$$

Für diesen Ionenstärkebereich schlagen wir die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten nach Güntelberg vor, der sich damit für einwertige Ionen gemäss

$$\log f(I, T) = -A(T) \frac{\sqrt{I(\kappa_{25}^{MG})}}{1 + \sqrt{I(\kappa_{25}^{MG})}} \quad (3.15)$$

aus den auf 25°C normierten Leitfähigkeiten und bekanntem $A(T)$ (siehe Gl. (2.10)) errechnen lässt.

Falls die Matrix bei grossen Ionenstärken Störionen für die jeweilige Messung enthält, so werden die gemessenen scheinbaren Konzentrationen oder Aktivitäten über die Querempfindlichkeit des benutzten Sensors einen mehr oder weniger grossen Anteil der Störionenaktivität enthalten. Um diese nicht eliminierbaren Einflüsse über die Nikolski-Gleichung (2.6) aus dem Messsignal herauszurechnen, müssen idealerweise alle für die jeweilige Sensitrode wirksamen Störionen durch zusätzliche ISEs auf der Messsonde ebenfalls registriert werden. Speziell bei der Nitratmessung wirkt vor allem das Chlorid-Ion in hohen Konzentrationen störend, während der pH-Wert des Messgutes im Grundwasser praktisch keinen Einfluss hat. Deswegen wird die Chloridmessung dort immer „mitgefahren“.

3.3 Feldkalibrierungen

Die Kalibrierung der ISE-Messsonde erfolgt am besten in einer aus dem zu bemessenden Bohrloch gezogenen Wasserprobe, damit Kalibrier- und Messvorgang in gleicher Matrix stattfinden. Auch Kalibrier- und Messtemperatur sollten übereinstimmen. Zur einfachen Thermostatisierung der Probe kann ein Kalorimeter dienen. In seiner einfachsten Form ist dies eine Probenflasche in einem Styroporblock.

Soll eine Ruhemessung in einer flachen Bohrung stattfinden, so ist zu beachten, dass im allgemeinen bis ca. 10 m unter dem Wasserspiegel die Lufttemperatur einen merklichen Einfluss auf das Temperaturprofil mit grossen Temperaturgradienten in der Wassersäule hat. Für Messtiefen unter ca. 20 m wird das Temperaturprofil durch den lokalen geothermischen Gradienten geprägt. Arbeitet man in Bohrungen mit ausgetauschter Spülung, so ist nicht zu erwarten, dass sich Spülungs- und Gebirgstemperatur schon angeglichen haben, und je nach Spülungszusammensetzung sowie thermischer und hydraulischer Leitfähigkeit des Gebirges ergeben sich nicht unbedingt vorhersehbare Temperaturschichtungen. In all diesen Fällen ist eine temperaturkompensierende Kalibrierung über den Isothermenschnittpunkt der verwendeten Messkette notwendig.

Für Messungen im produzierenden Bohrloch kann das Temperaturproblem einfacher liegen. In stationären Strömungen hat man es i.a. durch Ausgleichsprozesse mit geringen Temperaturgradienten zu tun, wenn man nur lange genug nach dem Pumpenstart wartet, um auch einen stationären Stofftransport

zu gewährleisten. Bei tiefen Bohrungen kann es häufig vorkommen, dass kein stationärer Zustand erreicht wird. Dort ist es aber ohnehin notwendig, eine Temperaturkompensation vorzunehmen.

Soll eine Konzentrationsprofilmessung bei variierender Matrix des Bohrlochwassers, z.B. wenn die Bohrung mehrere Stockwerke eines Aquifers mit unterschiedlichen Chemismen erschlossen hat, erfolgen, kann man evtl. über ein zusätzliches Leitfähigkeitslog und bekannten Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ionenstärke des Wassers korrigieren. Wie schon in Abschnitt 3.2.3 angesprochen, gibt es keine allgemein gültigen Aussagen über diese Relation. Bei Grundwasserbohrungen kann vielfach der Wassermeister vor Ort chemische Analysen aus lokalen und regionalen Grundwassermessstellen anbieten, mit deren Hilfe eine Umrechnung möglich ist (Feuerstein, Grimm-Strele [42]). Bei tieferen Bohrungen, wie Thermal- und Mineralwasser- oder Lagerstätten-explorationsbohrungen, stehen sowieso alle benötigten Korrelations- und Korrekturdaten zur Verfügung.

Eine sichere Methode für die Ionenstärkebestimmung ist die tiefenorientierte Probennahme. Im allgemeinen sollten immer mindestens zwei Kontrollproben aus dem Bohrloch gezogen werden, um die Kalibrierung zu verifizieren, unbekannte oder übersehene Störungen auf der Messung zu identifizieren oder aber z.B. In-situ-Eichpunkte für die ISE- und LFT-Logs bereitstellen zu können.

Störionen müssen über die Querempfindlichkeiten der Sensoren berücksichtigt werden. Für die Nitratmessung ist dies in erster Linie das Chlorid-Ion, dessen potentiometrische Bestimmung wiederum vom pH-Wert des Messgutes abhängt. ISEs für diese Parameter sind auf der Messsonde installiert und können ebenfalls kalibriert werden.

Dabei ist zu bemerken, dass die Messkettenspannungen für alle Parameter gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode mit 3 molarer KCl-Ueberführung gemessen werden. Bei Labormessungen stört auslaufendes KCl die Chloridmessung, auf der bei der Messung angeströmten Sonde wurde keine Störung detektiert.

Für Konzentrationsmessungen bietet sich als Kalibrierverfahren die direkt-potentiometrische Standardaddition in der Matrix der Kalibrierprobe an. Die Bestimmung der Konzentrationen des Messions in der gezogenen Probe und nach Zugabe eines oder maximal zweier Aufstockstandards kann vor Ort schnell mittels eines Photometers erfolgen. Bei der Konzentrationseichung muss die Ionenstärke I für alle Eichpunkte bekannt sein. Ist die elektrolytische Leitfähigkeit $\kappa(I)$ als Funktion der Ionenstärke für das Probenmedium nicht bekannt, so schlagen wir folgende Bestimmungsgleichung für diese Funktion (für Ionenstärken bis 10^{-1} mol/l) vor, die sich mit Hilfe des Ansatzes von Laxen (Gl.(3.13)) entwickeln lässt:

$$\frac{\kappa(c_p + \delta c) - \kappa(c_p)}{\delta c} = \lambda_{\pm}^0 - \frac{2x_{\pm}\sqrt{I_p}}{1 + \sqrt{I_p}} \left(1 + \frac{c_p}{8I_p(1 + \sqrt{I_p})} \right) \quad (3.16)$$

mit: $\kappa(c_p), \kappa(c_p + \delta c)$ mittels LTF-Messgerät bestimmte elektrolytische Leitfähigkeit der Kalibrierprobe vor und nach der Aufstockung durch Zugabe des Messions in der Konzentration δc in mol/l,

λ_{\pm}^0, x_{\pm}	vom verwendeten Aufstockelektrolyten abhängige Konstanten; z.B. für das häufig verwendete KNO_3 bei der Nitratsensorkalibrierung $\lambda_{\pm, \text{KNO}_3}^0 = 72,5 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$, $x_{\pm, \text{KNO}_3} = 46,9 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$,
c_p	Konzentration des Messions in der Eichprobe vor der Aufstockung in mol/l (z.B. photometrisch bestimmt),
I_p	die zu bestimmende Ionenstärke der Eichprobe vor der Aufstockung.

Dabei liegt das für einen 1:1-Aufstockelektrolyten verwendete Salz, dessen Zugabe hier betrachtet wurde, in einer Konzentration c_p auch in der Probe vor. Diese Konzentration muss natürlich vor der Aufstockung auf anderem Wege, z.B. photometrisch bestimmt worden sein.

Bei der Eichung für die Aktivitätsprofile wird man im wesentlichen den gleichen Weg wie bei der Konzentrationsbestimmung gehen müssen. Zwar braucht man die In-situ-Ionenstärke nicht zu kennen, aber in Ermangelung von Standardlösungen definierter Aktivitäten muss man praktischerweise mit Lösungen bekannter Konzentration aufstocken. Obige Gl. (3.16) zur Bestimmung der Ionenstärke I_p vor der Standardzugabe kann auch dazu benutzt werden, denn mit

$$I_p + \delta I = I_p + \delta c \quad (3.17)$$

ist automatisch die Ionenstärke, und somit der Aktivitätskoeffizient, nach der Aufstockung bekannt.

Kapitel 4

Bohrlochmessverfahren

Mit Hilfe der in Kapitel 3 vorgestellten Verfahren ist man in der Lage, die Messwerte der ISE-Sonde bezüglich konstanter hydraulischer, thermodynamischer und stofflicher Parameter eines homogenen Messguts zu korrigieren, um so die gesuchten Werte für die Messionenkonzentrationen bzw. -aktivitäten zu erhalten. In einem fließenden Bohrloch mit generell orts- und zeitabhängiger Strömungs-, Stoff- und Temperaturverteilung liegt eine solche Homogenität nicht unbedingt vor. In den ergiebigen Zonen der Bohrung kommt es zu mehr oder weniger ausgedehnten Einmischungsvorgängen. Die ISE-Sonde soll aber im Idealfall unabhängig davon in der Lage sein, eine mittlere Konzentration über den gesamten Bohrungsquerschnitt zu messen, denn nur so kann der gesamte, in die Bohrung eintretende Stofftransport detektiert werden, der dann letztendlich Auskunft über die vertikale Stoffverteilung *in* der permeablen Formation bzw. dem Aquifer gibt.

Günstig wäre es, wenn die Einmischung so erfolgt, dass sich ein flaches, d.h. ein über den Rohrquerschnitt nahezu konstantes, nur teufen- und zeitabhängiges Konzentrationsprofil einstellen kann. Dies ist ein wichtiger Fall für die Praxis, denn Bohrlochmessmethoden, wie die der ISE-Messung zugrunde liegende, erlauben i.a. keine Punktzuordnung der Messwerte, sondern nur einen Zeit- und Teufenbezug.

Im einzelnen soll zuerst in Abschnitt 4.1 ein Ueberblick über die methodischen Grundlagen geophysikalischer Bohrlochmessungen gegeben werden, um einen Ueberblick über die Messmethoden zu bekommen. Speziell werden einige mittels Produktionsmesssonden im fließenden Bohrloch bestimmbare hydrogeologische Formationsparameter angesprochen werden.

Abschnitt 4.2 (4.2.2 und 4.2.3) zeigt dann anhand von Messungen stationärer und instationärer Stofftransportvorgänge in einem stationär fließenden *Bohrlochsimulator*, dessen Aufbau in Abs. 4.2.1 beschrieben wird, unter welchen Umständen mit einem flachen Konzentrationsprofil gerechnet (bzw. modelliert) werden kann und wie die Messsonde auf relativ zum Sensorbezugssystem zeitlich veränderliche Stoffverteilungen reagiert. Dazu werden auch messverfahrensspezifische Korrekturen an den Transportgleichungen im Bohrloch vorgenommen.

Die ISE-Sensorik besitzt eine endliche Ansprechzeit, so dass Variationen im Teufenprofil einer Messionenkonzentration mit entsprechender Verzögerung

nachgebildet werden. Dieser Effekt und seine Auswirkung auf das vertikale Auflösungsvermögen einer ISE-Messung ist in Abschnitt 4.2.4 beschrieben.

Unter Einbeziehung der in diesem Kapitel gewonnenen Korrekturen ist es dann schliesslich möglich, aus den ISE-Messdaten (u.U. in Kombination mit anderen Logs) die entsprechend der Aufgabenstellung gesuchten hydrogeologischen Formationsparameter zu bestimmen. Spezielle Anwendungsbeispiele dazu werden in Kapitel 5 besprochen.

4.1 Grundlagen

Bohrlochmessungen ermitteln wesentliche physikalische Eigenschaften der durchörterten Formationen sowie deren Mächtigkeiten und räumliche Lage. Im engeren Bereich der Produktionsmessungen im Grund-, Thermal- und Mineralwasserbereich liegt der Schwerpunkt dabei auf der Ermittlung hydraulischer und hydrochemischer Kenngrössen der Formationen und deren Inhaltsstoffe.

Seit Einführung in den 30er Jahren hat die Informationsfülle, Genauigkeit und Interpretierbarkeit von Bohrlochmessungen einen solchen Stand erreicht, dass heute mit Recht der Begriff *Elektrisches Kernen* (wörtliche Uebersetzung aus dem Französischen für den von den Gebrüdern Schlumberger eingeführten Begriff *carottage électrique*) darauf angewendet werden kann. Um auch im Bereich der Produktionsmessungen vom Begriff *Elektrisches Sampling* oder *Elektrische Probennahme* zu sprechen, ist es zu früh. Nur wenige Parameter können in-situ bestimmt werden und nasschemische Untersuchungen von Wasserproben sind unumgänglich. Die ISE-Sonde bildet keine Ausnahme, doch können hier schon einige Wassergüteparameter simultan im Profil gemessen werden.

Genau wie die klassische Bohrlochmessung in den meisten Fällen das konventionelle Kernen ersetzen kann, und somit in erheblichem Masse zur Einsparung von Bohrzeit und -kosten beiträgt, können Routineuntersuchungen im Grund-, Thermal- und Mineralwasserbereich mittels Produktionsmessungen schnell und effizient durchgeführt werden.

Die Anwendungsziele der klassischen Bohrlochgeophysik sind dabei [11, 43, 44, 45]

- Korrelation von Leithorizonten in verschiedenen regionalen Bohrungen,
- Bestimmung von Schichtmächtigkeit, -einfallen und -neigung,
- lithologische Erkennung,
- stratigraphische und fazielle Vergleiche,
- Porositätsbestimmung,
- Identifizierung der Porenfüllung,
- Erkennung der Mineralarten der Formationen,
- Korrelationen zu oberflächengeophysikalischen Messungen, wie Seismik-, Geoelektrik- oder Georadarprofilen.

Für die Produktionsmessungen sind vor allem neben der Porositäts- und Permeabilitäts- bzw. Ergiebigkeitsbestimmung die Identifizierung und Quantifizierung der Porenfüllung die wichtigsten Ziele. Eine Auswahl der dazu zur Verfügung stehenden Messparameter, zusammen mit den Bezeichnungen für die sie aufzeichnenden Loggingsonden und den Masseinheiten, lautet

Messparameter	Sonde	Masseinheit
Temperatur	TEMP	°C
Temp.Gradient	DTMP/TEMP	mK/m
Leitfähigkeit	LTF	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Leitf.Gradient	DLTF/LTF	$\mu\text{S}/\text{cm}/\text{m}$
Ergiebigkeit	FLOW	l/s/m
Druck	P	bar
Druckgradient	DP	mbar/m
pH-Wert	PH/ISE	dek
Nitratgehalt	NO3/ISE	dek oder mol/l

Die Messsonden werden mit Hilfe einer Kabelwinde in das Bohrloch abgesenkt. Meistens wird dazu im Bereich der „kleinen Bohrlochgeophysik“ ein 1-adriges oder 4-adriges Kabel (Länge variabel bis ca. 2500 m) verwendet, das zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit eine doppelte Stahlarmierung besitzt.

Die Adern des Messkabels dienen der Stromversorgung, der Steuerung und der Signalübertragung zwischen der Messsonde und der Messapparatur an der Oberfläche. 1-Ader-Kabel genügen für die Aufnahme vieler der möglichen Messparameter. Versorgung und Messsignal liegen dort auf dem Kabel, abgestützt gegen die Masse der Kabelarmierung. Viele Sonden mit digitaler Datenübertragung und fokussierende Sonden für die elektrische Gebirgswiderstandsmessung, die mit mehreren Referenzpotentialen arbeiten müssen, brauchen getrennte Signal- und Versorgungsleitungen, so dass hier das 4-Ader-Kabel Verwendung findet.

Bei den meisten Open-Hole-Messverfahren in der Erdölexploration (Open Hole: offenes, unverrohrtes Bohrloch) erfolgt die Aufzeichnung der Messsignale nur während der Aufwärtsfahrt der Messsonde, bei möglichst konstant gehaltener Fahr- bzw. Kabelgeschwindigkeit. Die optimale Messgeschwindigkeit hängt u.a. von der Art des Messverfahrens ab und kann zwischen wenigen Metern bis zu 50 Meter pro Minute betragen. Bei den Produktionsmessungen liegen die Fahrtgeschwindigkeiten wesentlich geringer, maximal um 9 Meter pro Minute. Die Anforderungen an eine konstante Fahrgeschwindigkeit während der Messung sind wesentlich höher als bei Explorationsmessungen, da hier Parameter mit einer vertikalen Auflösung bis in den Dezimeterbereich hinunter gemessen werden sollen, weshalb zur Qualitätskontrolle die Fahrtgeschwindigkeit immer parallel zur Messung registriert wird.

Weiterhin erfolgen die meisten Messungen der Produktionslogs beim Einfahren der Sonde in das Bohrloch. Die Sensorik befindet sich i.a. am unteren Ende des Sondenkörpers und soll möglichst in der ungestörten, nicht durch die

Sondenbewegung oder durch das Messverfahren beeinflussten Spülungs- oder Wassersäule messen. Messverfahren, die bei zu starker Relativanströmung der Sonde (z.B. während eines Pumpversuchs, bei dem die Förderung vom Bohrlochkopf her erfolgt) eine ungenaue Lesung ergeben, können auch mit aufwärts fahrender Sonde gemessen werden. Dabei ist die Kabelgeschwindigkeit natürlich geringer zu wählen als die Strömungsgeschwindigkeit.

Für die Produktionseinsätze bis ca. 100 m Teufe reichen i.a. kleine tragbare Messapparaturen mit Kabelwinde, Datenlogger, Laptop und Generator zur Stromversorgung. Für grössere Teufen bis ca. 2500 m braucht man massive Befestigungen für die Kabelwinde, was i.a. auf der Bodenplatte eines Kleinbusses realisiert werden kann. Ansonsten ist die Ausrüstung identisch. Da man nun aber Transportraum zur Verfügung hat, finden Centrilizer und Stand-Off-Devices zur Platzierung der Sonde im Bohrloch, Pumpen, Packer u.ä. auch noch ihren Platz. Im Vergleich dazu sei angemerkt, dass ein für Erdölexplorationsmessungen ausgerüsteter Logging Truck ca. 20t wiegt.

Das Kabel läuft durch ein Rollensystem, das am Führungsarm vor der Kabeltrommel aufgehängt ist. Ein kalibriertes Messrad steuert einen elektrischen Pulsgenerator, dessen Signalsequenz ein Mass für die Länge des durchgelaufenen Kabels und damit der Teufe ist.

Für Messungen in grösseren Teufen wird generell über einen Zugaufnehmer in der Befestigungsvorrichtung an der oberen Umlenkrolle über dem Bohrlochkopf die Kabelbelastung laufend kontrolliert und aufgezeichnet. Damit ist es möglich, Unregelmässigkeiten in der Fahrt der Messsonde untertage sofort zu erkennen. Es ist z.B. in Bohrungen mit Endteufen tiefer als 500 m kaum möglich, das Aufsetzen der Sonde am Bohrlochfuss mit blossem Auge am Spannungszustand (*Slack*) des Kabels zu erkennen.

Die Teufe wird auf der Ordinate aller Messdiagramme oder Logs aufgezeichnet und ist damit wichtigste Bezugsgrösse beim Vergleich verschiedener Messungen untereinander und mit anderen Daten wie z.B. Kernaufnahme, Schichtenprofil, Spülungslog, Probennahme-Profil, Ausbauteufen der Bohrung mit Linern, Packern, Filtern u.ä.

Wichtig ist die Angabe eines gemeinsamen Teufenbezugspunktes für alle Messungen wie z.B. Ackersohle, Geländeoberkante (GOK) oder Pegeloberkante (POK). Um völlig verschiedene Messverfahren im gleichen Messintervall miteinander vergleichen zu können, werden bestimmte Messkurven, wie z.B. das Gamma-Ray-Log (GRL), das die natürliche Radioaktivität der durchhörten Formationen misst, als sogenannte *Korrelationskurven* benutzt. Bei jeder neuen Messfahrt wird diese eine Korrelationskurve wieder identisch registriert, so dass sich die übrigen Messungen danach teufenmässig zuordnen lassen.

I.a. stimmen die Angaben, die man vor Ort über die Endteufe der Bohrung erhält, nicht. Meistens ist die Bohrung flacher als ausgewiesen, da Spülungs- und Bohrklein oder Sumpf sich am Fusse der Bohrung sammelt. Wird nun eine Messung während der Abwärtsfahrt durchgeführt, so ist der Punkt des Aufsetzens der Sonde nicht genau bekannt. Wenn das durchhängende Kabel oder ein entsprechender Abfall auf der Kabelzuganzeige ein Aufsetzen signalisiert, ist die Messung beendet und die Sonde wird wieder soweit angezogen, bis sich das Kabel strafft. Diesem Punkt entspricht auf der Teufenanzeige der Messappa-

ratur, evtl. korrigiert mit der Sondenlänge, die gemessene Endteufe (Log ET). Der letzte gültige Messpunkt liegt bedingt durch das Totende der verwendeten Sonde(nkombination) meistens höher (einige Zenti- bis Dezimeter für Open-Hole- und Produktionssonden der „kleinen Bohrlochgeophysik“, bis zu 15 m und mehr bei den Toolstrings im Explorationsbereich).

4.2 ISE-Messungen stationärer und instationärer Stofftransportvorgänge in einem stationär fließenden Bohrloch

Für die in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 aufgeführten Messungen wurde ein künstliches Bohrloch verwendet, in dem sich gezielt Strömungszustände einstellen lassen. Diese Versuchsanlage wird vorab beschrieben.

4.2.1 Bohrlochsimulator

4.2.1.1 Motivation

In der Versuchshalle des Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft der ETH Zürich wurde ein aus Acrylglas gefertigter Bohrlochsimulator (*gläsernes Bohrloch*) errichtet (Abb. 4.1), mit dessen Hilfe direkte Beobachtungen von Strömungszuständen und Mischungsvorgängen in einer bewegten Wassersäule durchgeführt wurden. Simulatoren dieser Art stehen bereits am Lawrence Berkeley National Laboratory in Berkeley CA (USA) und dem Institut für Wasserbau in Stuttgart (D).

Im Simulator an der ETH können aber zum ersten Male realistische Kluftzuströmungen mit Hilfe ringförmiger Kluftmodule realisiert werden (siehe Abschnitt 4.2.1.4), bei den bisherigen Simulatorkonstruktionen wurden Kluftzuströmungen durch eine Anzahl von Einspritzdüsen auf dem Strömungsrohr simuliert.

Unter kontrollierbaren Bedingungen lassen sich so experimentell Eichdaten für die Modellierung von Pumpversuchen, die Interpretation von Stand- und Fahrtmessungen bohrlochgeophysikalischer Sonden, die der Erfassung geohydraulischer sowie stofftransportlicher Parameter dienen, und die Quantifizierung von Dispersionerscheinungen bei der Mischung von Wässern unterschiedlicher Salz- und Schadstoffracht und variablen Dichten in fließenden Bohrlöchern bestimmen. Bei der technischen Bohrlochsondenentwicklung liegt mit dem Simulator ein Hilfsmittel zur Kontrolle des optimalen geometrischen und messtechnischen Designs vor.

4.2.1.2 Zielsetzung und Realisierung

Für die Simulation einer offenen Bohrung, die einen Festgesteinskluftleiter durchteuft, ist ein senkrechtes Strömungsrohr sinnvoll, das in seinem Durchmesser gebräuchliche Meisselkaliber approximiert. In ihm sollen variable Pumpraten von bis zu 60 l/min realisierbar sein.

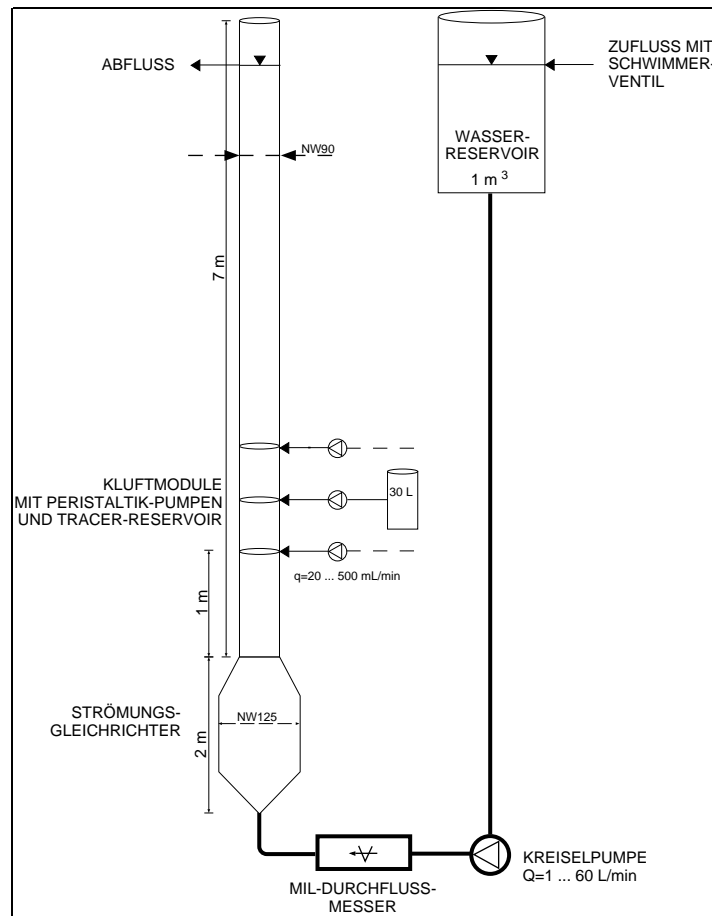


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Bohrlochsimulators.

Die Kluftzuflüsse sollten einfach zu modellierende ringförmige horizontale Zutritte sein. Um eine möglichst grosse Anzahl von Einspritzverhältnissen zu erhalten, muss zum einen die Speisung und zum anderen die Apertur der Kluft, also die Ringspalthöhe, variabel gehalten sein. Eine kontrollierte Tracerbeimischung muss möglich sein. Ein Aufbau mit drei Klüften ist notwendig, um Kluftlokalisierungen sowie Grenz- und Zwischenschichtfälle mittels verschiedener bohrlochgeophysikalischer und bohrlochhydraulischer Methoden untersuchen zu können.

Der realisierte Open-Hole-Simulator besteht aus einem 7 m langen NW90 Acrylglasrohr, das in eine 1 m lange Anlaufstrecke, eine 5 m lange Ablaufstrecke sowie eine 1 m lange Versuchsstrecke mit äquidistanten Aufnahmen für die Kluftzuleitungen unterteilt ist. Am Kopfende der Simulatorröhre ist über dem Ablauf eine 1 m lange NW90 Ueberlaufstrecke installiert, so dass Sonden durch den freien Betriebswasserspiegel in den Simulator eingefahren werden können. Am Fussende ist ein Strömungsrichter in Diffusor/Konfuserbauweise mit zwischengelegtem Strömungsgitter installiert, um nichtaxiale Strömungskomponenten beim Einlauf weitestgehend zu eliminieren.

Das gesamte System ist modular aufgebaut, um die Versuchsstrecke schnell

und einfach entfernen und gegen weitere Experimente austauschen zu können (z.B. Untersuchung von Klüften mit gegen die Bohrlochachse geneigten Orientierungsnormalen oder Einbau von Filterstrecken).

Die Simulatorröhre ist mittels Metallbändern an einem vorhandenen Stützpfeiler in der Versuchshalle befestigt. Um Zugang zu allen Bereichen der Ablaufstrecke zu erhalten, ist diese ohne Kontakt in einem Gerüst mit Arbeitsplattformen in 2, 4 und 6 m Höhe untergebracht.

4.2.1.3 Aufbau mit externen Zu- und Ableitungen

Der Open-Hole-Simulator ist mit regelbaren hydraulischen Zu- und Ableitungen aufgebaut worden. Gespeist wird die Rohr- oder Grundströmung durch eine Kreiselpumpe aus einem 1 m³ Wasser fassenden Hochbehälter über NW25 Schlauchleitungen. Ueber den Strömungsrichter gelangt die beruhigte Speisung in die Simulatorröhre. Die Pumpe mit einem Leistungsband von 1-60 l/min wird über einen magnetisch-induktiven Durchflussmesser mittels einer Frequenzsteuerung manuell oder vom PC aus geregelt. Der im rechten Winkel zur Strömungsröhre angebrachte NW40-Ablauf am Kopf des Simulators liegt direkt unterhalb des Ueberlaufs. Um die Kluftmodule von unten her leicht auswechseln zu können, ist der Strömungsrichter am Fusse des Simulators höhenverstellbar auf einem Hubtisch montiert.

Der Simulator ist vorerst nur für Normal-Flow-Betrieb, d.h. für nach oben gerichtete Strömungen, aufgebaut worden. Für einen Reversed-Flow-Betrieb sind aber nur minimale Änderungen an den bestehenden Zuleitungen nötig.

Tracer (Salze, Farbstoffe oder radioaktive Substanzen) werden über die Kluftzutritte mittels regelbarer Peristaltikpumpen (Leistungsband im Falle der verwendeten NW8 Schläuche: 20-500 ml/min) in die Grundströmung injiziert. Dieser Eintrag kann kontinuierlich erfolgen. Dabei sind drei Quetschpumpen, je eine für jedes Zutrittssegment, installiert, die aus je einem 30 l Reservoir gespeist werden.

4.2.1.4 Kluftmodul

Die Kluftmodule bestehen jeweils aus miteinander verschraubbaren Ober- und Unterteilen, die aus dem plastischen Werkstoff Delrin durch Abdrehen hergestellt wurden. Die Ganghöhe des Gewindes der Verschraubung wurde dabei so gewählt, dass sich Aperturen zwischen 0 und 3 mm in 0,1 mm Schritten einstellen lassen. Ein zusammengefügtes Modul für eine Kluft mit 1 mm Apertur hat dabei eine Bauhöhe von 180 mm bei einem Innendurchmesser von 90 mm und einem Aussendurchmesser von 150 mm. Im Modul untergebracht sind drei Ports für die externen Zuleitungen mittels NW6 Schlauchleitungen und ein Ringraum mit Filterfüllung zur Beruhigung und Homogenisierung der Speisungen. Die jeweils drei Zuleitungen identischer Länge auf der Aussenseite eines Moduls münden in einen Verteiler, der von einer der regelbaren externen Zuleitungen gespeist wird. Die Module werden einfach auf Acrylglasrohren aufgesteckt, so dass z.B. eine Kombination von zwei 0,5 m Rohrzwischenstücken und drei Kluftmodulen einen 3-Schichtfall simuliert.

4.2.2 Stationärer Stofftransport

Eine bewegte Bohrlochsonde misst im allgemeinen immer in einem zeitlich veränderlichen Milieu. Zwei Versuchsbedingungen sind dabei von besonderer Bedeutung für die Erfassung des Stofftransports im strömenden Bohrloch. Zum einen ist dies die kontinuierliche Fahrtmessung in einer stationär geschichteten Bohrlochwassersäule. Der Messsensor durchquert dabei während der Fahrtmessung entlang seiner Trajektorie je nach Sondenfahrtgeschwindigkeit mehr oder weniger zeitlich veränderliches Messgut.

Zum anderen sind dies die Stand- und Fahrtmessungen in instationären Schichtungen, die der Erfassung von Schichtwasserchemismen und Aquifertransmissivitäten dienen.

4.2.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die Ergebnisse einiger ISE-Nitratmessungen für die stationäre Einmischung von nitratreichem Kluftwasser in nitratarmses Wasser der Grundströmung im Simulator zu zwei unterschiedlichen, um fast zwei Größenordnungen auseinanderliegenden Einspritzverhältnissen. Die Reynoldszahl der Grundströmung beträgt $Re=2250$. In beiden Versuchsanordnungen ist im Kluftabstrom ($z < 0$) zu erkennen, dass die gewonnenen Messwerte während der Messfahrt unabhängig davon sind, ob die Sonde jeweils im Bohrloch zentriert oder dezentral entlang der Wand des Strömungsrohres bewegt wurde. Weitere Versuche im turbulenten Strömungsbereich für $Re = 2,5 \cdot 10^3$ bis $Re = 1,5 \cdot 10^4$ ergaben ebenfalls, dass im Falle einer turbulenten Grundströmung aufgrund schneller und guter radialer Durchmischung auf ein flaches, d.h. in beobachtbarer Ordnung von der Position der Messsonde relativ zur Bohrlochwand unabhängiges, Konzentrationsprofil geschlossen werden kann.

In unmittelbarer Umgebung oberhalb des Kluftzutrittes bis $z = -0,25$ m ist eine scheinbare Erhöhung der Nitratkonzentration in beiden hier dargestellten Fällen zu erkennen. Diese Signatur kann zwei mögliche Ursachen haben.

Zum einen kann es sich hier um die Einmischung der laminaren Kluftströmung mit $Re_K = \frac{\sqrt{\pi D \delta v_{Kluft}}}{\nu} = 40$ für den Fall in Abb. 4.2 und $Re_K = 640$ für den Fall in Abb. 4.3 in die turbulente Rohrströmung handeln, die nach einer Einlaufstrecke von ca. 25 cm in beiden dargestellten Fällen abgeschlossen ist. Taylor[4] gibt aber als Abschätzung für die Mischungslänge L

$$L = 10 \cdots 100 \cdot \frac{D_h}{\bar{u}_0},$$

wobei

$$\bar{u}_0 = \frac{4Q_{Rohr}}{\pi a^2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \frac{m}{s} \quad \text{a: Rohrdurchmesser}$$

die mittlere Geschwindigkeit der Grundströmung und D_h der hydrodynamische Dispersionskoeffizient für die turbulente Grundströmung gemäss Gl.(4.3) (s.u.) ist. Für die vorliegenden Experimente heisst das

$$L = 1 \cdots 10 \cdot 69 \quad \text{cm.}$$

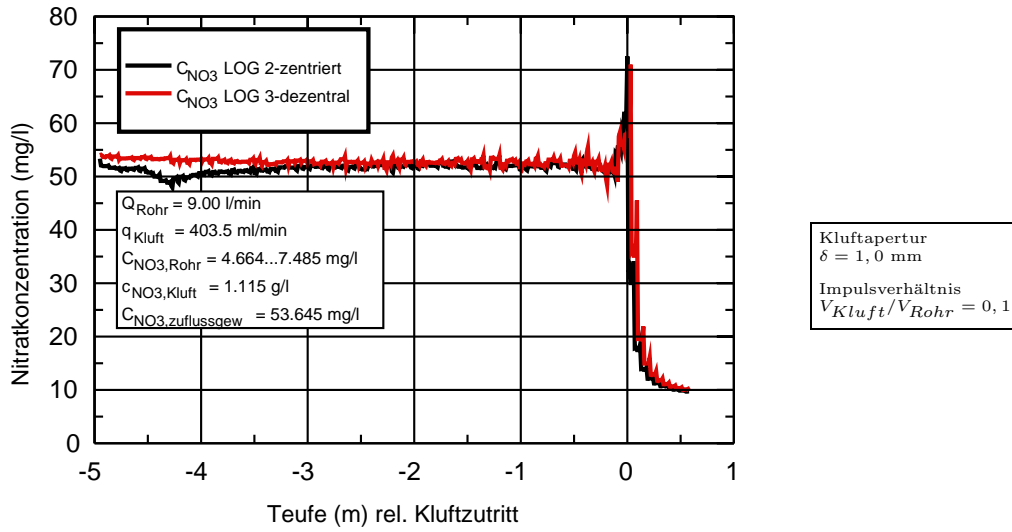


Abbildung 4.2: Nitratkonzentrationsmesswerte für stationären Stofftransport mit kleinem Einspritzverhältnis. Negative Teufen z entsprechen Höhen über der eintragenden Kluft bei $z=0$.

Dieser Wert ist wesentlich grösser als die beobachtete Ausdehnung des Konzentrationspeaks im Kluftbereich, so dass Einmischungsvorgänge hier als Erklärung nicht herangezogen werden können.

Zum anderen ist die Messsonde besonders empfindlich auf Querströmungen und reagiert auf diese mit scheinbar niedrigeren Galvanipotentialem, also höheren scheinbaren Konzentrationswerten. Die Empfindlichkeit der Sensorik kann eliminiert werden, ohne die äussere, schlanke Geometrie der Sonde zu stören, indem die verwendeten ISEs mit einem längeren Schaft versehen werden, so dass ihre Membranflächen von den seitlichen Öffnungen des sie umgebenden Schutzkorbes nicht mehr direkt angeströmt werden können (siehe Abb. 3.1b). Testfahrten im Simulator mit einem zusätzlichen Schutzrohr auf der Sonde, das eine direkte seitliche Anströmung der zur Zeit installierten Sensoren verhindert, zeigten keinen scheinbaren Konzentrationspeak mehr in der Umgebung der Kluft. Es wird somit geschlossen, dass diese Signatur rein messtechnischer Natur ist.

Im Anstrombereich der Kluft für $z > 0$ fällt der Messwert schnell auf den Konzentrationswert in der Grundströmung ab. Der Verlauf des gemessenen Konzentrationsprofils ist wieder unabhängig von der Position der Sonde relativ zur Bohrlochwand, so dass ein flaches radiales Konzentrationsprofil angenommen werden kann. Der exponentielle Abfall des Messwertes lässt sich gemäss

$$D \frac{d^2 C(z)}{dz^2} - \bar{u}_0 \frac{dC(z)}{dz} = 0 \quad (4.1)$$

über eine stationäre Transportgleichung beschreiben, bei der D ein geeigneter Dispersionskoeffizient ist. Eine gute Übereinstimmung der Lösung von Gl.(4.1) mit den Messkurven ergibt sich für den Quotienten $\frac{D}{\bar{u}_0} = 0,17 \text{ m}$, also entspre-

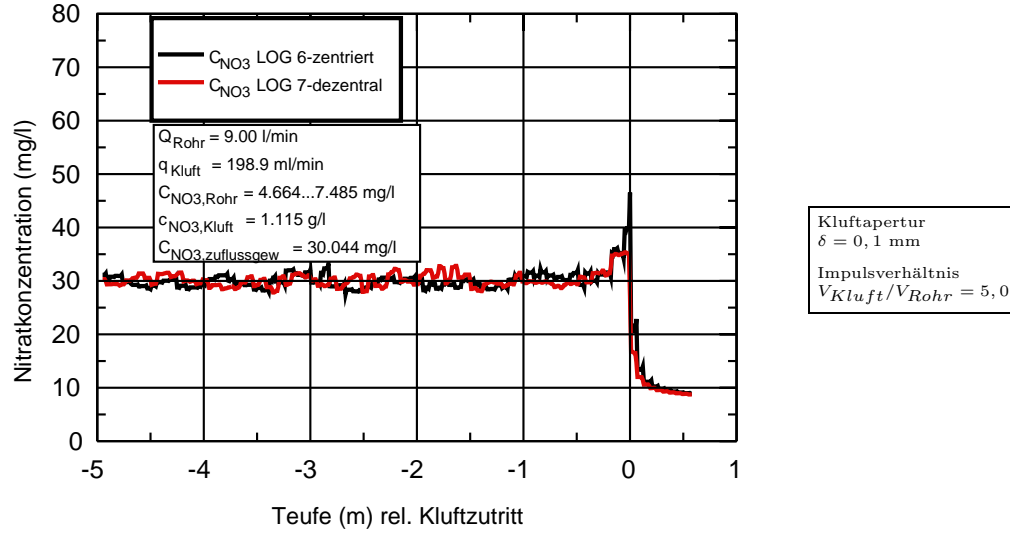


Abbildung 4.3: Nitratkonzentrationsmesswerte für stationären Stofftransport mit grossem Einspritzverhältnis.

chend einem Dispersionskoeffizienten D mit

$$D = 4,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Es stellt sich nun die Frage, wie dieses D hydraulisch oder messtechnisch interpretiert werden kann und ob es gelingt, Beziehungen zwischen D und anderen Grössen wie Molekulardiffusivität der Messionen, Strömungsgeschwindigkeit oder aber Sensorkenndaten herzuleiten, die seinen gemessenen Wert erklären können. Deswegen beschäftigt sich der folgende Abschnitt erst einmal mit den verschiedenen Dispersionserscheinungen, die vor allem aus der Wechselwirkung der fahrenden Messsonde mit dem strömenden Messgut resultieren.

4.2.2.2 Herleitung messtechnisch bedingter Dispersionseffekte

Es sei allgemein der instationäre Transport in einer stationären Rohrströmung beschrieben. Der Stofftransport in der Röhre kann durch die axiale Dispersions-Advektions-Gleichung

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} \quad (4.2)$$

mit geeigneten Anfangs- und Randwerten modelliert werden [2, 3]. Darin sind v die Strömungsgeschwindigkeit und C die orts- und zeitabhängige Konzentrationsverteilung des transportierten Stoffes in der Röhre. Der Dispersionskoeffizient enthält additiv die Anteile der Molekulardiffusion D_d , die für einfache kugelförmige Moleküle in verdünnten Lösungen in der Grössenordnung von $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ liegt [46], und die Anteile der hydrodynamischen Dispersion D_h , die die Kopplung des advektiven Transports in Richtung der Rohrachse mit dem diffusiven Transport in radialer Richtung entlang des Geschwindigkeitsprofils der

Rohrströmung in der über den Rohrquerschnitt gemittelten Gl.(4.2) berücksichtigt. Je nach Form des Strömungsprofils kann die hydrodynamische Dispersion linear oder quadratisch von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v abhängen [2, 3, 5]:

$$\begin{aligned} D_h &= \frac{a^2 v^2}{192 D_d} && \text{für ausgebildete laminare Strömungen} \\ &= 10,1 \sqrt{\frac{\lambda}{8}} a v && \text{für ausgebildete turbulente Strömungen,} \end{aligned} \quad (4.3)$$

wobei a der Rohrdurchmesser und λ der Verlustkoeffizient [10] der Strömung im Rohr sind.

Wird die Konzentrationsverteilung mittels einer Bohrlochsonde gemessen, so sind (mindestens) drei zusätzliche dispersive Effekte zu beachten, nämlich

1. Fahreffekt,
2. Sensorträgheit und Messfeldausdehnung und
3. Kabeleffekt,

die durch Modifikation von Gl.(4.2) berücksichtigt werden können.

1. Der Fahreffekt drückt sich dadurch aus, dass die Konzentration $C(z,t)$ nur auf bestimmten Trajektorien in der (z,t) -Ebene bekannt ist. Bei einer konstant mit einer konstanten Geschwindigkeit v_s parallel zur z -Achse abwärts bewegten Sonde liegen die Messdaten für die Punkte

$$s = (z_0 + v_s (t - t_0), t - t_0)$$

vor, mit evtl. mehreren Startpunkten (z_0, t_0) für sukzessive Einfahrten. Damit sind die räumlichen z -Ableitungen in Gl.(4.2) nicht direkt von der Logspur ablesbar, sondern vielmehr die Richtungsableitungen entlang der Trajektorie $s(t)$, wobei der Zusammenhang gilt

$$\frac{d}{ds} = \frac{\partial}{\partial t} + v_s \frac{\partial}{\partial z}.$$

Setzt man dies in Gl.(4.2) ein und formt um, so ergibt sich auf $s(t)$

$$\left(1 - \frac{v}{v_s}\right) \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{D}{v_s^2} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{2D}{v_s^2} \frac{d}{ds} \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{v}{v_s} \frac{dC}{ds} + \frac{D}{v_s^2} \frac{d^2 C}{ds^2}$$

oder mit $\frac{d}{dz} \equiv \frac{1}{v_s} \frac{d}{ds}$

$$\left(1 - \frac{v}{v_s}\right) \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{D}{v_s^2} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{2D}{v_s} \frac{d}{dz} \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{dC}{dz} + D \frac{d^2 C}{dz^2}. \quad (4.4)$$

Damit ergibt sich folgendes Bild: Gl.(4.2) ist ein singulärer Fall für Gl.(4.4), wenn die Sonde mit unendlicher Geschwindigkeit gefahren wird, das Log also

eine Momentaufnahme der Konzentrationsverteilung liefert. Für endliche Sondengeschwindigkeiten aber treten Modifikationen auf. Während es im Falle von Gl.(4.2) genügt, aus einer Anfangsverteilung $C(z, 0)$ bei bekannten Randwerten für alle $t > 0$ zu lösen, sind für die Lösung von Gl.(4.4) „rechts“ einer Starttrajektorie zusätzlich noch die Ableitungen $\frac{\partial C(z, 0)}{\partial t}$ auf dieser Linie nötig, eine Information, die i.a. nicht verfügbar ist!

Im Anschluss an den nachfolgenden Punkt wird gezeigt, wie man dennoch die Transportgleichung zur asymptotischen Bestimmung von Konzentrationsprofilen aus den Daten von Fahrtmessungen benutzen kann.

2. Wegen der Trägheit des Messwertaufnehmers wird eine abrupte Konzentrationsänderung im Profil mit einer Verzögerung nachgebildet. Weitere Dämpfungseffekte entstehen durch die elektrischen und elektronischen Komponenten der gesamten Messapparatur entlang des Signalweges. Weiterhin sind die Sensormessungen keine idealen Punktmessungen. Die Wechselwirkung des Sensors mit dem Messgut erfolgt im Falle einer ISE-Messung über ein elektrostatisches Messfeld, das im Prinzip räumlich unbegrenzt ist, praktisch jedoch durch den geometrischen Faktor der Messmethode auf ein endliches Volumen beschränkt ist (Der geometrische Faktor einer Messmethode ist im wesentlichen eine Filterfunktion, die implizit die Grösse des Volumens festlegt, aus dem der Hauptanteil der Sensorantwort entstammt. Im Falle der ISE-Sonde ist dies ein zylindrisches Volumen mit einer radialen Ausdehnung von ca. 10 cm und einer Höhe von ca. 10 cm. Zur Theorie siehe Ellis [11] oder die Dokumentation der Bohrloch-Servicefirmen [12, 13]). Variationen der Messionenkonzentration des elektrolytischen Messgutes werden somit schon in einiger Entfernung vom Sensor wahrgenommen. Beide hier genannten Effekte führen zu einer räumlichen und zeitlichen Mittelung der gemessenen Konzentrationswerte, äquivalent einer durch die Messmethode induzierten Dispersion, wie weiter unten gezeigt wird. Der Trägheitseffekt kann mit Einführung einer Ansprechzeit oder *Rise Time* t_R , die der Nachlaufzeit des Sensors entspricht, und einem Filter F über eine Faltungsgleichung

$$C^{\text{obs}} = F * C$$

modelliert werden, wobei C Lösung von Gl. (4.2) oder Gl. (4.4) und C^{obs} der beobachtete Messwert ist. Exemplarisch sei hier der einfachste Filter behandelt, der eine Stufeneingangsfunktion in eine lineare Ausgangsfunktion transformiert, die nach einer Zeit t_R den Stufenwert erreicht:

$$F(s) = \begin{cases} \frac{1}{t_R} & : 0 < s < t_R \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases}.$$

Damit ergibt sich

$$C^{\text{obs}}(s) = \frac{1}{t_R} \int_{s-t_R}^s C(\tau) d\tau. \quad (4.5)$$

Anzumerken ist, dass obiger Filter bis zur ersten Ordnung in t_R mit dem in Abschnitt 4.2.4 angegebenen empirischen Dämpfungsfiler 4.14 auf den Rohmessdaten der Galvanipotentiale ist, wenn man die Ansprechzeit $t_R = 2\tau$ setzt.

Bildet man nun von Gl. (4.5) die zeitlichen Ableitungen und Richtungsableitungen bis zur zweiten Ordnung und setzt diese in Gl. (4.4) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} & \left(1 + \frac{|v|}{v_s}\right) \frac{\partial C^{\text{obs}}}{\partial t} - \left(\frac{D}{v_s^2} - \frac{t_R}{2} \left(1 + \frac{|v|}{v_s}\right)\right) \frac{\partial^2 C^{\text{obs}}}{\partial t^2} + \frac{2D}{v_s} \frac{d}{dz} \frac{\partial C^{\text{obs}}}{\partial t} \\ &= |v| \frac{dC^{\text{obs}}}{dz} + \left(D + \frac{t_R}{2} |v| v_s\right) \frac{d^2 C^{\text{obs}}}{dz^2}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

wobei schon berücksichtigt wurde, dass die Strömungsgeschwindigkeit v antiparallel zur abwärts zeigenden z -Achse verläuft.

Diese Sensorgleichung lässt sich nun durch ein optimales *Experimental Design* wesentlich vereinfachen. Vorgeschoben sei dabei schon, dass für die Anwendbarkeit von Gl. (4.2) der Messsensor so konzipiert sein muss, dass auch tatsächlich die über den Rohrquerschnitt gemittelten Konzentrationen gemessen werden können, stillschweigend also ein optimales Sondendesign angenommen wurde. Ersetzt man nun in Gl. (4.6) die Zeitableitung durch die Zeitdifferenz ΔT_L zwischen zwei sukzessiven Logfahrten und die Richtungsableitung durch das Samplingintervall Δz_s des Messsystems, so ergibt sich folgende vereinfachte Transportgleichung

$$\frac{\partial C^{\text{obs}}}{\partial t} = |v| \frac{dC^{\text{obs}}}{dz} + (D + D_\tau) \frac{d^2 C^{\text{obs}}}{dz^2}, \quad (4.7)$$

mit

$$D_\tau = \frac{t_R}{2} |v| v_s = \tau |v| v_s,$$

falls

$$\begin{aligned} \left| \frac{D \Delta T_L}{v_s \Delta z_s} \right| &\gg t_R \\ |v_s| &\gg |v| \\ |v_s \Delta T_L| &\gg |\Delta z_s|. \end{aligned}$$

Die erste dieser Bedingungen spiegelt wider, dass der verwendete Sensor *schnell* genug sein muss, die zweite Bedingung besagt einfach, dass die Sonden-geschwindigkeit genügend über der Strömungsgeschwindigkeit liegen muss. Die dritte Bedingung letztendlich besagt, dass die ortsbezogene Messpunktdichte in Profilrichtung wesentlich grösser als die Samplefrequenz in Zeitrichtung zu wählen ist. Wesentlich bleibt, dass Gl. (4.7) einen zusätzlichen neuen, durch die Fahrtmessung erzeugten Dispersionskoeffizienten D_τ enthält. Man misst also immer die sensorinduzierte Dispersion mit!

3. Der Kabeleffekt berücksichtigt die Tatsache, dass die Messsonde an einem Messkabel durch die Rohrströmung gezogen wird. Einen Einfluss hat er schon bei stationären Transportproblemen, wenn die Messsonde unstetig mit wechselnden Geschwindigkeiten bewegt wird. Wichtiger ist aber sein Einfluss bei den Messungen in instationären Transportproblemen, bei denen es um die Erfassung der zeitlichen Entwicklung von Konzentrationsfahnen im Rohr mittels

sukzessiver Messeinfahrten geht, wenn die Rohrströmung wesentlich kleiner ist als die Kabelgeschwindigkeit. Das wechselnd ab- und aufwärts bewegte Kabel führt in seiner Umgebung jeweils zu einer Verringerung oder Beschleunigung der Strömungsgeschwindigkeit und damit letztendlich zu Dispersionserscheinungen. Im folgenden sei der zugehörige Dispersionskoeffizient für die Transportgl. (4.7) hergeleitet.

Im Falle einer laminaren Strömung im Rohr mit Durchmesser a , auf dessen Achse sich ein unendlich langes glattes zylindrisches Kabel mit Durchmesser ε mit der Geschwindigkeit $\pm v_s$ auf- bzw. abwärts bewegt, beträgt die mittlere aufwärts gerichtete Strömungsgeschwindigkeit

$$\bar{u} = \bar{u}_0 \mp \frac{1}{\ln\left(\frac{a}{\varepsilon}\right)} v_s, \quad (4.8)$$

wobei \bar{u}_0 die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ohne Kabel im Rohr wäre und falls

$$\alpha = \frac{1}{\ln\left(\frac{a}{\varepsilon}\right)} \ll 1$$

$$r = \left| \frac{\bar{u}_0}{v_s} \right| \ll 1.$$

Unter Vernachlässigung des Druckverlustes, der durch die Umströmung des Sondenkörpers hervorgerufen wird, und des trägheitsbedingten Nachströmens der Bohrlochwassersäule bei abrupten Geschwindigkeitswechseln, vor allem am Bohrlochfuss, wo sich die Sondengeschwindigkeit umkehrt, gilt wieder die einfache Transportgleichung (4.2), wobei nun aber die Strömungsgeschwindigkeit v zeitabhängig ist in der Art, dass für Koten z , die die Sonde passiert hat, die Strömungsgeschwindigkeit modifiziert werden muss. Dies sieht im Idealfall einer mit konstanter Geschwindigkeit ab- und aufwärts bewegten Sonde, die zum Zeitpunkt $t = 0$ am Rohrkopf bei $z = 0$ startet, zu der Zeit $T_L/2 = L/v_s$ die Endteufe $z = L$ erreicht, sofort umkehrt und zur Zeit $T_L = 2L/v_s$ wieder die Kote $z = 0$ erreicht, folgendermassen aus:

$$-v(t) = \begin{cases} \bar{u}_0 & , 0 < t < z/v_s \\ \bar{u}_0 - \alpha v_s & , z/v_s < t < L/v_s \\ \bar{u}_0 + \alpha v_s & , L/v_s < t < (2L - z)/v_s \\ \bar{u}_0 & , (2L - z)/v_s < t < 2L/v_s \end{cases}.$$

Einsetzen in Gl. (4.2) und wiederum zeitliche Mittelung über eine Fahrtdauer T_L liefert

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}(z, T_L/2)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \bar{C}(z, T_L/2)}{\partial z^2} + \bar{u}_0 \frac{\partial \bar{C}(z, T_L/2)}{\partial z} \\ &\quad + \frac{\alpha v_s}{T_L} \left(\int_{T_L/2}^{T_L - z/v_s} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} dt - \int_{z/v_s}^{T_L/2} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} dt \right). \end{aligned}$$

Die Summe der Integrale lässt sich noch über die Transportgleichung vereinfachen und führt auf

$$\frac{\alpha v_s}{T_L} \left(\int_{T_L/2}^{T_L - z/v_s} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} dt - \int_{z/v_s}^{T_L/2} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} dt \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \alpha v_s \frac{(L-z)^2}{2L} \frac{\partial^2 \bar{C}(z, T_L/2)}{\partial z^2} \\
&= D_\alpha(z) \frac{\partial^2 \bar{C}(z, T_L/2)}{\partial z^2},
\end{aligned}$$

wobei D_α ein teufenabhängiger Dispersionskoeffizient ist, der mit zunehmender Teufe im Wert abnimmt. Diese Abhängigkeit ist leicht einsehbar, denn gerade die flachen z -Bereiche werden am längsten vom bewegten Kabel „gerührt“. Zum Vergleich der verschiedenen Dispersionskoeffizienten lässt sich einfacherweise eine über die Logstrecke gemittelte Kabeldispersion

$$D_\alpha = \frac{1}{6} \alpha v_s L \quad \text{pro Ab- und Auffahrt} \quad (4.9)$$

eingeführen. Der Kabeleffekt nimmt somit bei sukzessiven Logfahrten mit der Zeit zu. Er kann bei langen Messstrecken sogar alle weiteren Dispersionseffekte dominieren. Für die typische ISE-Sondenfahrtgeschwindigkeit $v_s = 2,5 \text{ cm/s}$ bei Verwendung eines 3/16" Kabels in einer NW90-Bohrung gilt z.B.

$$D_\alpha = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot L(\text{m}) \frac{\text{m}^2}{\text{s}},$$

ein Term, der auf einer 10 m langen Messstrecke ca. zehn mal grösser ist als der im Experiment bestimmte Fahreffekt D_τ .

4.2.2.3 Zusammenfassung

Die ISE-Fahrtmessung in einer stationären Konzentrationsschichtung, die durch den Salzeintrag einer produzierenden Kluft im Bohrlochsimulator erzeugt wurde, ergab nach den in Kapitel 3 vorgestellten dynamischen Anströmkorrekturen, dass

1. im Abstrom der Kluft für Strömungen mit Reynoldszahlen $Re > 2000$ zuflussgewichtete Konzentrationen unabhängig von der Position der Sonde zur Bohrlochwand gemessen werden;
2. die Schichtungskante nicht exakt, sondern mit einer Verzögerung nachgebildet wird. Dieser Effekt lässt sich mittels der Sensordispersion

$$\begin{aligned}
D_\tau &= \tau v_s v \\
&= 10 \text{ s} \cdot 1,67 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 2,50 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}} = 4,17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}
\end{aligned}$$

allein beschreiben. Der einzige Dispersionskoeffizient scheinbar gleicher Grössenordnung wäre die hydrodynamische Taylordispersion (Gl. (4.3)) für die turbulente Rohrströmung,

$$D_h = 10,1 \sqrt{\frac{\lambda_{\text{turb}}}{8}} v = 1,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

mit dem nach Blasius bestimmten Verlustkoeffizienten

$$\lambda_{\text{turb}} = \frac{0,3164}{Re_a^{1/4}}$$

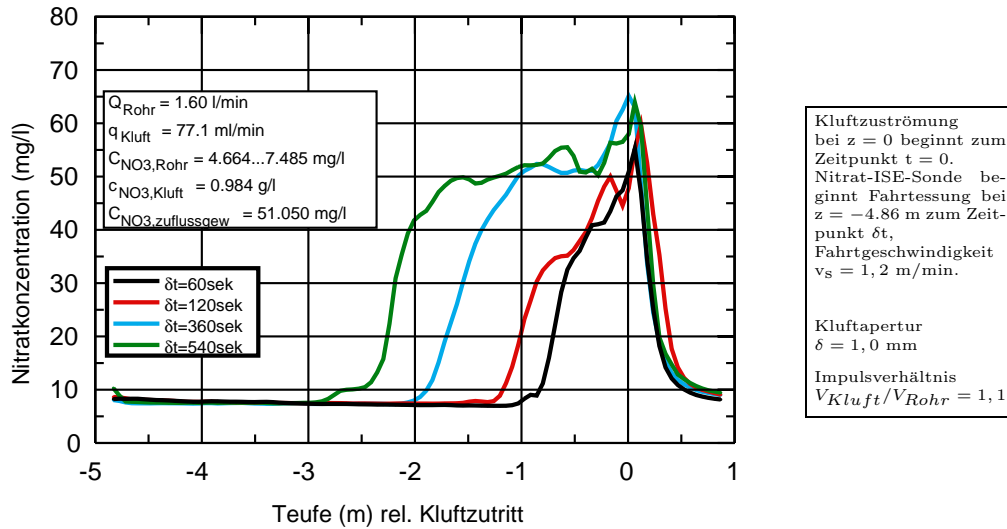


Abb. 4.4: Sequentielle Nitrat-ISE-Fahrtmessungen im Falle instationären Stofftransports.

für turbulente Strömungen in glatten Röhren (Zierep [10]). Die hier betrachtete Kluft befindet sich aber noch im Einströmbereich der Simulatortröhre, so dass sich dort noch kein ausgebildetes turbulentes Geschwindigkeitsprofil einstellt hat. D_h nach der obigen Gleichung ist somit nur eine Maximumabschätzung für die hydrodynamische Dispersion.

4.2.3 Instationärer Stofftransport

4.2.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 4.4 zeigt Fahrtmessungen, die mit dem Nitrat-Sensor auf der ISE-Sonde durchgeführt wurden. In diesem Experiment soll wiederum wie im Falle des stationären Transports der Einfluss von Sensorträgheit und hydrodynamischer Dispersion auf das Auflösungsvermögen der Sensorik untersucht werden. Zur Durchführung wird die Sonde mehrmals mit unterschiedlichem Zeitversatz gegen die Strömung abwärts gefahren, um so zu verschiedenen Teufen den Durchgang des Nitrattracers, der wieder durch eine Kluft bei $z = 0$ der Grundströmung beigemischt wurde, zu kartieren. Der Einfluss der Kabeldispersion entfällt in diesem Beispiel, da nach jeder Aufnahme eines Konzentrationsprofils die ergiebige Kluft abgeschaltet und das Rohr mit der reinen Grundströmung gespült wurde.

Zuerst ist wieder wie im stationären Fall im Anstrom der Kluft ein exponentieller Abfall des Messwertes auf den Konzentrationswert in der anströmigen Grundströmung zu erkennen. Der Verlauf lässt sich wieder sehr gut durch einen Quotienten $\frac{D}{u_0} = 0,17 \text{ m}$ annähern. Auch hier wird wie im stationären Beispiel daraus geschlossen, dass der Verlauf primär durch den Fahreffekt aufgrund der Sensorträgheit beschrieben wird.

Die Konzentrationsverteilung im Abstrom der Kluft lässt sich für die hier im Experiment gewählten Rand- und Anfangswertverteilung mit der eindimen-

sionalen Advektions-Dispersionsgleichung (4.2) analytisch lösen [14, 15]. Die Anfangs- und Randbedingungen lauten

$$\begin{aligned} C(z, 0) &= C_{\text{Rohr}} = 7,4 \text{ mg/l}, \quad -\infty < z < \infty \\ \int_{-\infty}^{\infty} C(z, t) dz &= u_0 t C_{\text{zuflussgew.}} = \frac{4(qc)_{\text{Kluft}}}{\pi a^2} t, \quad t > 0 \\ C(\infty, t) &= 0, \quad t \geq 0, \end{aligned}$$

wobei die zweite Bedingung einfach aussagt, dass die gesamte durch die Kluft injizierte Tracermasse über die sich nun idealisiert von $z = -\infty$ bis $z = \infty$ erstreckende Simulatorröhre proportional der Einspritzdauer ist. Die Lösung dieses Problems lautet

$$\begin{aligned} C(z, t) - C_{\text{Rohr}} &= 0.5 C_{\text{zuflussgew.}} \operatorname{erfc} \left(\frac{z - u_0 t}{\sqrt{4Dt}} \right) \\ &- 0.5 C_{\text{zuflussgew.}} \exp \left(\frac{u_0 z}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{z + u_0 t}{\sqrt{4Dt}} \right). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Anzumerken ist hier, dass diese Lösung nicht exakt für sehr kurze Zeiten nach dem Kluftstart gilt, da dort noch keine vollständige radiale Durchmischung der Kluftströmung mit der Rohrströmung erfolgt ist.

Für stationär in der Strömung platzierte Sensoren sollten die vom Dispersionskoeffizient D abhängenden Messwerte in erster Ordnung nur den Anteil der hydrodynamischen Dispersion enthalten. Mit anschliessenden Fahrtmessungen wäre es dann möglich die Anteile der Taylor-Dispersion sowie des Sensorfahrteffekts voneinander zu trennen, wenn beide von unterschiedlicher Grössenordnung sind. Sind beide Anteile von gleicher Grössenordnung oder hat der Sensorfahreffekt einen geringeren Einfluss auf den Messwert als die hydrodynamische Dispersion, so würde das Auflösungsvermögen des ISE-Messverfahrens nur durch die Hydraulik des Messgutes beschränkt.

Abb. 4.5 zeigt den Durchgang eines KNO_3 -Tracers für vier verschiedene Einbautiefen der ISE-Sonde. Die ebenfalls eingezeichneten Kurvenscharen entsprechen Lösungen von Gl. (4.10) für verschiedene, maximal 10% abweichende Grundströmungsgeschwindigkeiten für jeweils einen Dispersionskoeffizienten, der als Fitting-Faktor benutzt wurde, bis die Flankensteigung der Modellkurven und der jeweiligen Messkurve kurz nach Durchbruch des Tracers übereinstimmen.

Die Begründung für eine Variation der Grundgeschwindigkeit in der Lösung ist die, dass bei den hier benutzten Pumpraten von 1,6 l/min die Kreiselpumpe im Simulatorhauptkreis mit maximaler Drosselung angesteuert wurde. In diesem Bereich können kleine Druckstörungen grosse Geschwindigkeitsschwankungen nach sich ziehen. Zwar konnten grosse Variationen während der Experimente vermieden werden, dennoch kommt es in jedem Regelkreis zu endlichen Oszillationen um den angestrebten Ist-Wert.

Man sieht deutlich für die Messungen bei $z = -1,76 \text{ m}$ und $z = -2,76 \text{ m}$ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Modell für grosse Teile der ansteigenden Durchbruchkurve. Für spätere Zeiten ist der Konzentrationsanstieg zu flach, bei den Messungen bei $z = -0,76 \text{ m}$ und $z = -1,26 \text{ m}$ kommen dazu

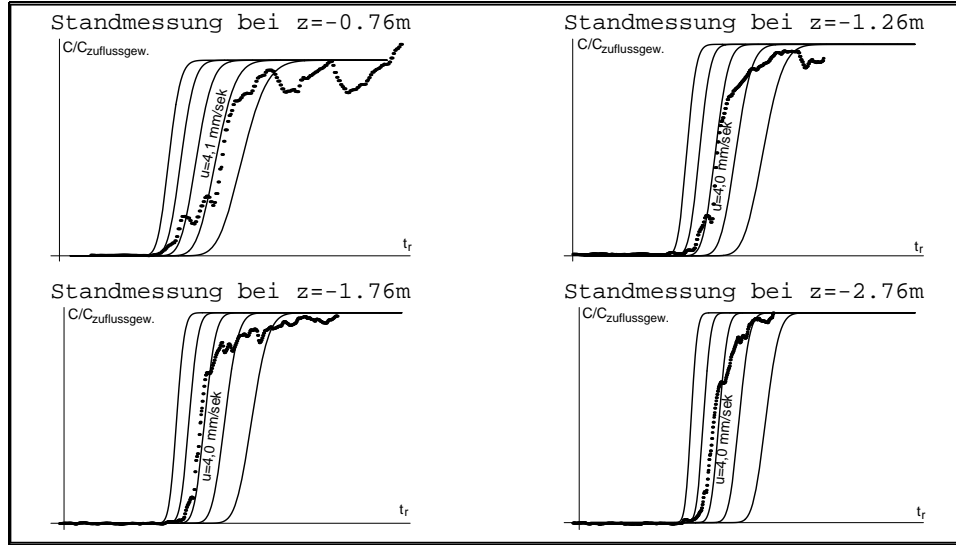


Abbildung 4.5: Messung des Durchgangs eines Nitrattracers für vier verschiedene stationäre Einbautiefen z_0 der ISE-Sonde. Der Tracer wird im Bohrlochsimulator bei $z = 0$ über ein Kluftmodul der Rohrströmung beigemischt. Dargestellt sind die Konzentrationsmesskurven $C/C_{\text{zuflussgew.}}$ in Abhängigkeit von der dimensionslosen Zeit $t_r = u_0 t / z_0$. In jedem Diagramm sind ebenfalls die Lösungen für Gl. (4.10) eingezeichnet. Die Parameter der Lösungsscharen sind die Geschwindigkeiten der Rohrströmung $u = 3.80, 3.90, 4.00, 4.10, 4.20 \text{ mm/sek}$ bei jeweils konstantem Dispersionskoeffizienten $D_h = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{sek}$.

noch überlagerte periodische Schwankungen. Diese werden durch die mit niedriger Umdrehung arbeitende Peristaltikpumpe in die Kluftströmung induziert.

Die Grösse des gefitteten Dispersionskoeffizienten ist deutlich geringer, als es eine Berechnung nach Gl. (4.3) erwarten liesse. Unter der Annahme, dass es sich bei der hier vorliegenden laminaren Strömung noch nicht um eine ausgebildete Strömung handelt, ergibt sich der Taylor-Dispersionskoeffizient mit linearer Geschwindigkeitsabhängigkeit maximal zu

$$D_h = 5,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}, \quad (4.11)$$

wobei für den Verlustkoeffizienten hier entsprechend einer Grundströmung mit $u_0 = 4,2 \text{ mm/s}$ und Reynoldszahl $\text{Re}_a = 380$ der Ausdruck für eine laminare Strömung [10]

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}_a} \quad (4.12)$$

eingesetzt wird.

Abb. 4.6 zeigt Modellkurven für das vorliegende Experiment, wenn die Sensorantwortzeit über drei Grössenordnungen variiert. Dabei ist die Kurve mit $\tau = 0$ die gemäss Gl. (4.10) für eine beliebige Position der Sonde berechnete. Die anderen Kurven erhält man über die Sensorgleichung (4.5). Man sieht deutlich, dass für realistische τ -Werte die Messantwort kaum variiert. Es wird

damit geschlossen, dass die in der Standmessung bestimmte Dispersion nicht durch Sensorträgheit dominiert wird.

Wie bei den Standmessungen ergibt sich bei den Fahrtmessungen, dass Messungen oberhalb von $z = -1,0$ m sehr gut mit dem eindimensionalen Transportmodell nachgebildet werden können. Wie Abb. 4.7 zeigt, gilt dies sicher für die frühen Zeiten des Konzentrationsanstieges der Fahrten LOG 5 und LOG 6. Der Parameter der in dieser Abbildung gezeigten Modellkurvenscharen ist wieder die Strömungsgeschwindigkeit. Diesem Parameter ist es erlaubt stärker zu schwanken als bei den Standmessungen, denn zusätzlich kommen nun Fehler in der Bestimmung der Fahrtgeschwindigkeit der Sonde dazu. Wie Abb. 4.7 für die Fahrten LOG 1 und LOG 3 zeigt, kann letzterer Fehler gerade für Messungen im Nahbereich der ergiebigen Kluft gross werden. Für diese Fahrten ist dies jedoch nicht der einzige Fehler. Hinzu kommt der Modellierungsfehler, da Gleichung (4.10) nicht zu sehr frühen Zeiten nach dem Kluftstart gilt. Der mittels Fahrtmessungen bestimmte Dispersionskoeffizient liegt in der Grössenordnung des Dispersionskoeffizienten D_τ des Fahreffekts, mit

$$D_\tau = \tau u_0 v_s = 5 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}},$$

falls für den (nahezu neuen) Sensor eine Antwortzeit zwischen 1 sek und 10 sek angenommen wird.

Stand- und Fahrtmessungen ist gemeinsam, dass die gemessenen Konzentrationsprofile für späte Anstiegszeiten abflachen und teils erheblich von den Modellkurven für dieses Transportproblem abweichen, wie aus den Abbn. 4.5 und 4.7 ersichtlich. Eine mögliche Deutung wäre das Vorhandensein von Dichteströmungen, denn der Dichtekontrast zwischen Grund- und Kluftströmung liegt in beiden Messungen schon in der Grössenordnung von 0,1%. Beim Vorhandensein von Dichteströmungen würde ein Teil des injizierten Tracers die Simulatorwand gegen die Grundströmung herablaufen, um sich im Kluftanstrom kontinuierlich mit dem Wasser der Grundströmung zu mischen. Diese Tracermasse fehlt natürlich im Abstrom oberhalb der Kluft. Um diese Deutung zu unterstützen wurden Konzentrationsstandmessungen unterhalb der einleitenden Kluft vorgenommen.

Abb. 4.8 zeigt die Ergebnisse für zwei verschiedene Einspritzverhältnisse, wobei hier der Dichtekontrast mit 1,12% wesentlich grösser gewählt wurde, um ein ausgeprägtes Ereignis aufzuzeichnen. Den irregulären Galvanipotentialprofilen des Nitratsensors (die gezeigte Nitrat-EMK verläuft gemäss der Nernst-Gleichung für Anionen gegenläufig zum Nitratkonzentrationswert), die sich durch das pumpeninduzierte stossweise Absinken von injiziertem Tracer

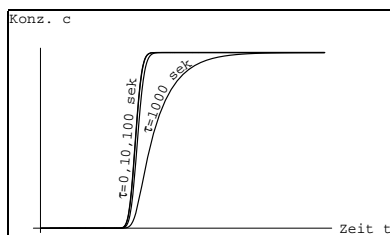


Abbildung 4.6: Variation einer ausgewählten Modellkurve für verschiedene Antwortzeiten des Nitrat-ISE-Sensors.

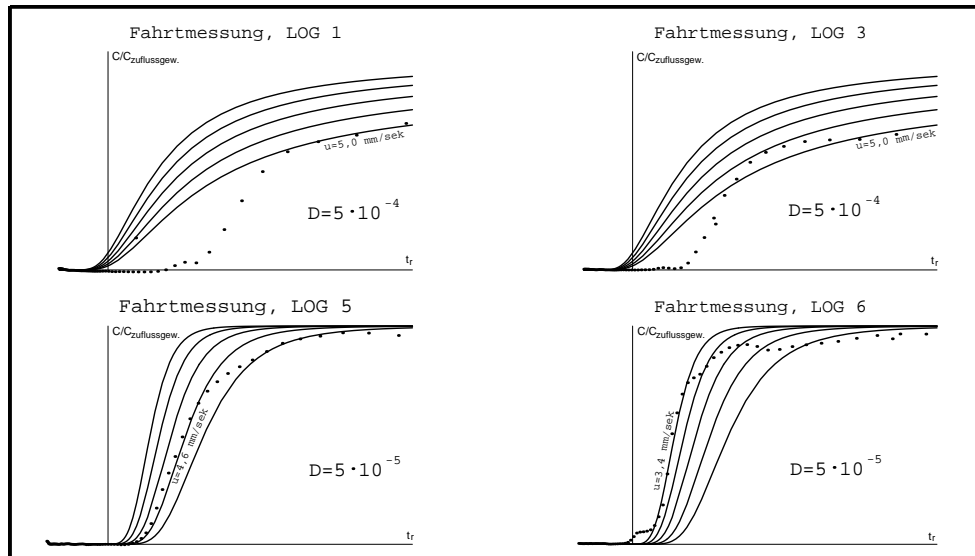


Abbildung 4.7: Fahrtrajektorien aus Abb. 4.4 zusammen mit den Kurvenscharen der Lösung der Gl. (4.10) auf den Sondentrajektorien. Die Modellkurven sind mit dem Quotienten aus Sonden- zur Strömungsgeschwindigkeit parametrisiert.

erklären lassen, ist eine gedachte Einhüllende aufgeprägt. Nach Durchlauf der Dichtefront erfolgt eine stetige Vermischung und Verdünnung, so dass für grosse Zeiten fast wieder der Messwert in der Grundströmung erreicht wird.

4.2.3.2 Zusammenfassung

Wie bei den Messungen für den stationären Stofftransport lassen sich hier die Messergebnisse bis auf sehr frühe Zeiten nach dem Kluftstart hinreichend genau unter der Annahme flacher Strömungs- und Konzentrationsprofile deuten. Nur in unmittelbarer Umgebung im Abstrom der eintragenden Kluft sind Modifikationen dieses Bildes erforderlich, sei es durch die Berücksichtigung dreidimensionaler Strömungen oder durch Dichteströmungen.

Die Messungen erlaubten es nicht, die hydrodynamischen und sensor-trägheitsbedingten bzw. durch den Fahreffekt erzeugten Dispersionskoeffizienten voneinander zu trennen. Vielmehr muss geschlossen werden, dass beide von vergleichbarer Grössenordnung sind. Damit kann das Sondenmessverfahren Konzentrationsschichtungen genauso gut reproduzieren, wie es die natürliche hydrodynamische Dispersion zulässt.

4.2.4 Teufenauflösung der ISE-Messmethode

Die zur potentiometrischen Konzentrationsbestimmung benutzten Sensoren besitzen eine endliche Ansprechzeit, so dass bei einer zeitlichen Änderung der Konzentration des Messions in der Messlösung der Sensormesswert dieser Variation hinterherläuft (Da hier angenommen wird, dass Messungen immer Fahrtrajektorien sind, entspricht eine Änderung pro Zeiteinheit immer einer Änderung pro Teufeneinheit multipliziert mit der Fahrtgeschwindigkeit der Messson-

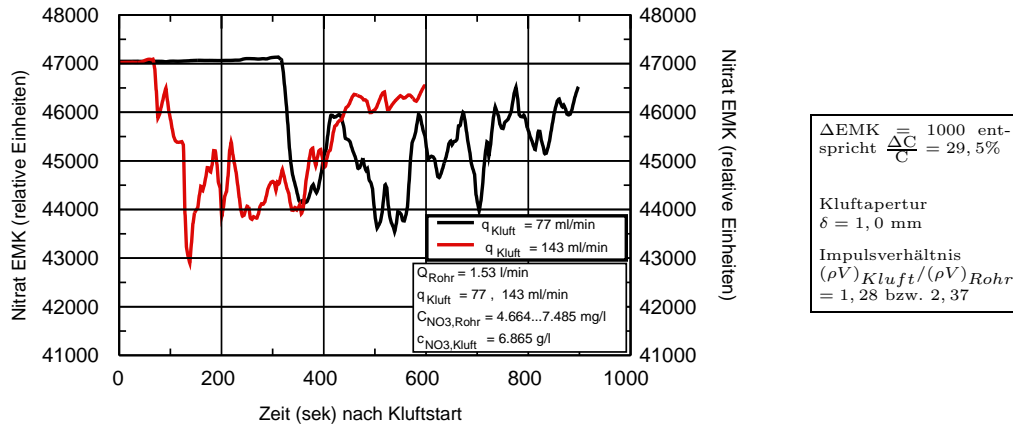


Abb. 4.8: Nitrat-ISE-Standmessungen zur Detektion von Dichteströmungen 440 mm unterhalb der einleitenden Kluft.

de). Mit Hilfe der in Abschn. 2.3.2 definierten Rise-Time τ lässt sich dieser Sachverhalt durch einen kausalen Filter ausdrücken:

$$d(t) = \int_0^t ds h_\tau(t-s)f(s) \quad (4.13)$$

mit: $d(t)$ = Sensormesswert zur Zeit t ,
 $f(t)$ = Galvanipotential im Messmedium zur Zeit t
 $h_\tau(t)$ = Filterfunktion des Sensors als Funktion von t und τ .

Zur Bestimmung der Filterfunktion h benötigt man die empirische Beziehung [1], dass für die verwendeten Sensorarten die Antwortfunktion auf eine stufenartige Potentialänderung $f(t) = H(t)$, mit der Heaviside-Funktion $H(t)$, ein verzögerter Anstieg gemäss

$$d_H(t) = 1 - e^{-t/\tau} \quad (4.14)$$

ist, wobei τ hier in der Größenordnung von 5-10 s für neue Sensoren und 30-60 s für (1 Jahr) alte Sensoren liegt. Einsetzen in Gl. (4.13) und Differentiation nach t liefert dann

$$h(t) = h_\tau(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad \text{und} \quad (4.15)$$

$$d(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^t ds e^{-(t-s)/\tau} f(s). \quad (4.16)$$

Es stellt sich nun die Frage, ob das gesuchte Galvanipotentialprofil $f(t)$ aus den vorliegenden Daten $d(t)$ vollständig reproduzierbar ist. Dies ist der Fall für stetig differenzierbare Daten, für die Gl. (4.14) übergeht in

$$f(t) = d(t) + \tau \frac{d}{dt} d(t). \quad (4.17)$$

Nun ist die Differenzierbarkeitseigenschaft der Daten fragwürdig, da immer fehlerbehaftete, diskret gestapelte Messwerte vorliegen. Man muss die Frage nach

der Reproduzierbarkeit von $f(t)$ also modifizieren, um zu einem Ergebnis zu gelangen. Hierbei helfen nun Regularisierungen des ursprünglichen Problems, wobei man versucht, verallgemeinerte Lösungen der Gl. (4.17) zu bestimmen, die nicht mehr den obigen restriktiven Differenzierbarkeitsbedingungen genügen müssen. Damit hängt die verallgemeinerte Lösung $f^*(t)$ von der Wahl des Regularisierungsverfahrens ab.

Ein in der Bohrlochgeophysik weit verbreitetes Verfahren dieser Art, wenn auch nicht unter diesem Gesichtspunkt bekannt, ist die Datenfilterung mittels Trapez-Gleitmittelwertfiltern $\psi(t)$, bei der die Regularisierung durch Vergröberung der Topologie des ursprünglichen Problems erfolgt [48]:

$$\begin{aligned} f^*(t) &= \frac{1}{\Delta t} \int_{t-\Delta t/2}^{t+\Delta t/2} ds f(s) \psi(s+t) \\ \psi(s+t) &= 2 + \frac{4s}{\Delta t}, \quad \text{für } -\Delta t/2 < s < 0 \\ \psi(s+t) &= 2 - \frac{4s}{\Delta t}, \quad \text{für } 0 < s < \Delta t/2 \\ 1 &= \int_{t-\Delta t/2}^{t+\Delta t/2} ds \psi(s). \end{aligned} \tag{4.18}$$

Damit geht Gl. (4.17) über in

$$f^*(t) = d^*(t) + \tau D_{\Delta t/2}^c d^{**}(t), \tag{4.19}$$

mit der boxcar-gefilterten Datenfunktion

$$d^{**}(t) = \frac{1}{h} \int_{t-h/2}^{t+h/2} ds d(s)$$

und dem zentralen Differenzenquotienten von d^{**} zur Schritt- bzw. Filterweite h ,

$$D_h^c d^{**}(t) = \frac{1}{h} \{d^{**}(t+h/2) - d^{**}(t-h/2)\}.$$

Will man nun die Auflösung der Messdaten möglichst gross halten, so sind kleine Filterweiten h notwendig und $f^*(t) = d^*(t)$ gilt nur dann in guter Näherung, wenn die Rise-Time τ entsprechend klein ist. Ist der Sensor aber schon gealtert, so sind höchstauflösende Messungen wegen der benötigten grossen Filterweiten nicht mehr möglich. Für viele Einsätze hat sich bewährt, die Fahrtmessungen bei einer Kabelgeschwindigkeit von 2,5 cm/s durchzuführen und die gewonnenen Tiefenprofile mittels 25 cm- oder 50 cm-Trapezfiltern entsprechend der Datenvariation zu glätten. Mit gut konditionierten Sensoren (siehe Abschnitt 2.3) kann damit der die Ableitung enthaltende Fehlerterm in Gl. (4.19) klein gehalten werden.

Diese Felderfahrung wird durch die vorhergenannten Simulatormessungen bestätigt. Möchte man dort die ergiebige Kluft bei $z = 0$ über die Kartierung der Konzentrationsstufe bei $z = 0$ lokalisieren, so kann man dies im Anstrom der Kluft bis auf eine Ungenauigkeit z_R erreichen, wenn man den Konzentrationsmessfehler ε mit

$$\varepsilon > \left| \frac{C(z_R > 0) - C(\infty)}{C(0) - C(\infty)} \right|$$

als Mass zugrunde legt. Mit Gl. (4.1) folgt dann für das vertikale Auflösungsvermögen der Methode

$$|z_R| > \frac{D}{u_0} \ln \frac{1}{\varepsilon},$$

also wird z.B. die Kluft bei einem Datenfehler von 5% auf ca. 50 cm genau im Anstrom lokalisiert.

Betrachtet man Abb. 4.4, so zeigt die direkte Beobachtung eine weitaus bessere Lokalisierung anhand der Lage des Konzentrationspeaks in Höhe der Kluftzuströmung. Dort kann die Kluft mit ca. 10 cm Genauigkeit im Anstrom lokalisiert werden.

Kapitel 5

Anwendungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die ionenselektive Messmethode und die ihr zugrunde liegende Sensorik erklärt. Die i.a. variablen thermodynamischen und hydraulischen Zustandsgrößen des Messgutes wurden charakterisiert und die vorgeschlagenen Kalibrierverfahren erlauben die Eliminierung ihrer Einflüsse aus dem Messsignal. Schliesslich wurde über die Betrachtung der Wechselwirkung des Messsystems mit dem strömenden Messgut in einem Bohrloch eine optimale Platzierung der Sensoren auf einer Bohrlochmesssonde gefunden und eine Modifizierung der stationären Stofftransportgleichung im Bohrloch bei Benutzung der Sondenmessdaten in der Transportmodellierung hergeleitet und geprüft.

Hier nun sollen zwei Anwendungsmöglichkeiten für die so vorbereitete ISE-Messung behandelt werden. Zum einen ist dies die Bestimmung von *Schichtkonzentrationsprofilen* (s.u.) innerhalb der durchhörten Formationen anhand selektiv gemessener ionarer Inhaltsstoffe in der Bohrlochwassersäule während der Durchführung eines Kleinpumpversuchs. Die ISE-Messung ist dabei eine Erweiterung des klassischen Produktionsmessprogramms.

Zum anderen soll die ISE-Messmethode in Zusammenhang mit dem Dipol-Pumpversuch, einer Variante des Kleinpumpversuchs mit zwei Pumpen zur direkten Bestimmung von Schichtkonzentrationsprofilen, untersucht werden.

5.1 Nitrat-Schichtkonzentrationsbestimmung

Bevor im einzelnen auf das Messprogramm während eines Kleinpumpversuchs eingegangen wird, sollen der Begriff der Schichtkonzentration und Störeffekte auf die ISE-Messung exemplarisch anhand von zwei realen Log-Beispielen erklärt werden.

Abb. 5.1 zeigt ein ISE-Log für die Parameter pH, Nitrat und Chlorid in einer vollverfilterten Grundwassermessstelle in einem Lockergesteinsaquifer im Ruhezustand, d.h. die Grundwassermessstelle wird nicht bepumpt. Es wurden in dieser Messstelle keine vertikalen Ausgleichs- bzw. Ruhestromungen detektiert (Flowmetermessungen), die gemessenen Konzentrationsprofile in der Wassersäule entsprechen somit der vertikalen Konzentrationsverteilung im Aquifer

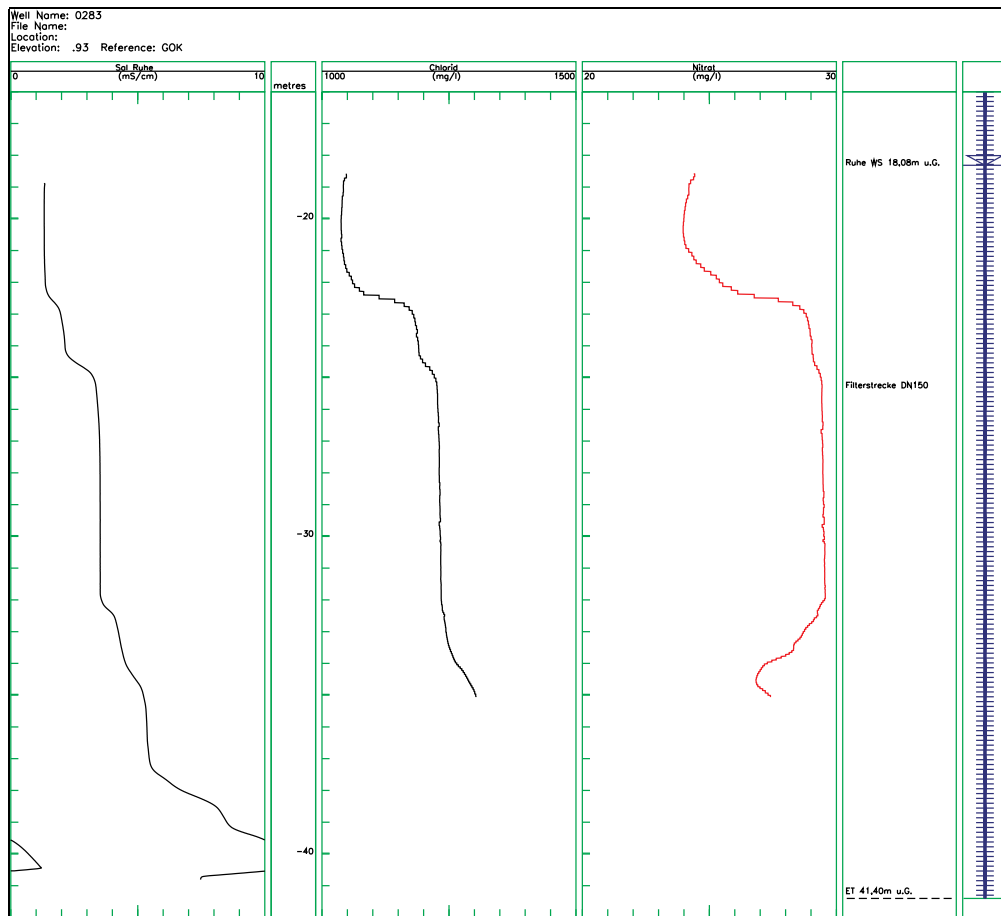


Abbildung 5.1: Feldbeispiel für ein kombiniertes $\text{NO}_3/\text{CL}/\text{LTF}$ -Log.

in einer gewissen Umgebung des Bohrlochs, falls man erst einmal von Messwertkorrekturen absieht. Anhand der Profile lässt sich der Aquifer oberhalb einer Tiefe von 32,00 m in drei Schichten unterteilen, mit den Grenzen bei 22,50 m und 25,00 m unter Geländeoberkante (GOK). Jeder Schicht lässt sich so z.B. ein konstanter Chlorid- und Nitratwert zuschreiben, für eine unbepumpte Messstelle sind dies eben die Schichtkonzentrationswerte.

Ein Vergleich der nach Tsang [6] umgerechneten Chloridmessung mit der Leitfähigkeitsmessung und mit ebenfalls durchgeführten tiefenorientierten Probennahmen ergab, dass das LTF-Signal fast ausschliesslich durch dissoziiertes Kalium- und Natriumchlorid erzeugt wird.

Bei der Nitratmessung müssen die Rohdaten aufgrund der Querempfindlichkeit des Sensors für das Chlorid teufen- bzw. schichtbezogen über die Nikolski-Gleichung korrigiert werden, die so berechneten Nitratkonzentrationen sind damit geringer als die direkt aus den Rohdaten gemäss der Nernstschen Gleichung bestimmbaren scheinbaren Konzentrationen.

Abb. 5.2 zeigt die Ergebnisse eines vollständigen geophysikalischen Produktionsmessprogramms in einer doppelverfilterten Grundwassermessstelle „in Ruhe“ mit aufwärts gerichteter Ausgleichsströmung zwischen den beiden verfilterten Abschnitten (FLOW-Messung, Strömungseintritt 40,5 m GOK aufwärts,

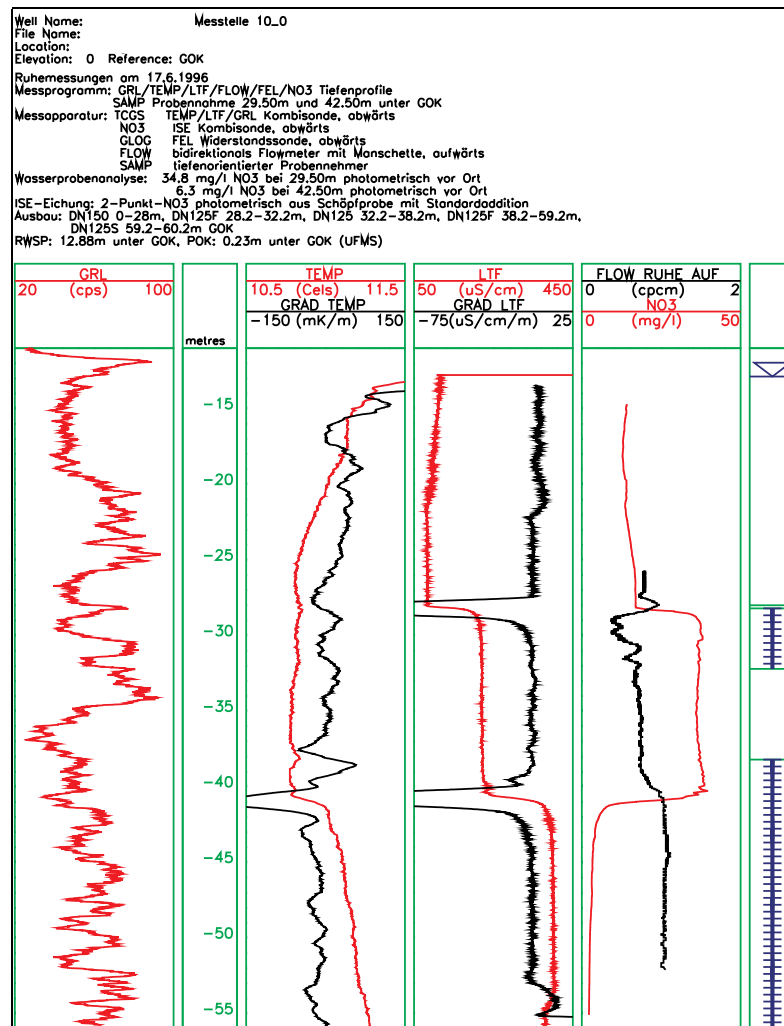


Abbildung 5.2: Feldbeispiel für ein vollständiges bohrlochgeophysikalisches Produktionsmessprogramm GRL/TEMP/LTF/-FLOW/ISE(NO3)/SAMP.

Strömungsaustritt 28,2-32,0 m GOK). Ähnlich wie in Abb. 5.1 lassen sich hier Zonierungen im NO₃- und LTF-Log, bei letzterem verdeutlicht durch die Darstellung des Gradienten der Messkurve, DLTF bzw. GRAD LTF, erkennen. Hier nun lassen sich aber die Zonen konstanter Messwerte *nicht* direkt Schichtkonzentrationswerten zuordnen. Zum ersten sind die schichtbezogenen Werte nur in den verfilterten Abschnitten messbar, also nur dort definiert, wo ein direkter Kontakt zwischen Aquifer und Messpunkt im Bohrloch existiert. Zweitens zeigt das FLOW-Log quantitativ wie auch das TEMP-Log qualitativ, dass eine vertikale Strömung im Bohrloch existiert, die gemessenen Konzentrationswerte also zumindest zuflussgewichtete Mischkonzentrationen sind. Weiterhin lassen sich Schichtkonzentrationen nur dort angeben, wo eine Strömung in das Bohrloch hinein gerichtet ist, wo also eine messbare Durchmischung im Bohrloch stattfindet.

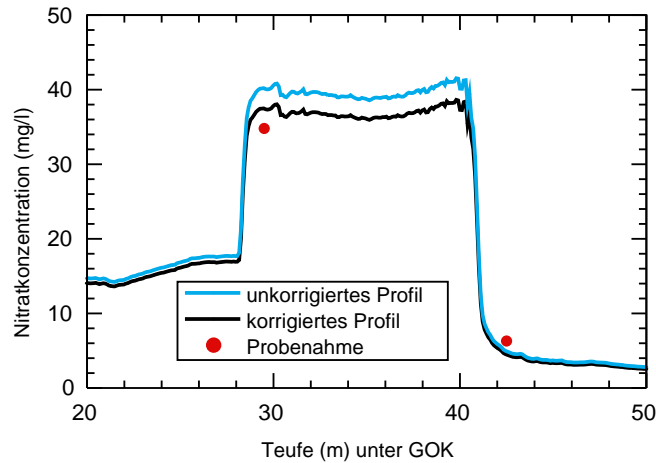


Abb. 5.3: Nitratkonzentrationsprofil vor und nach Anström-, Temperatur- und Ionenstärkekorrekturen aus den FLOW-, TEMP- und LTF-Logs.

Die qualitative Detektion von Strömungen durch das TEMP-Log erfolgt durch die Identifikation von Stufen auf der Messkurve, wie eine bei 41,0 m GOK auftritt, oder deutlicher durch Anomalien im Temperaturgradienten DTMP bzw. GRAD TEMP. In einer Grundwassermessstelle ohne Ruheströmung würde man ein stetiges Temperaturprofil messen, bei dem die Wassertemperatur ca. 10 bis 20 m unter dem Wasserspiegel nicht mehr von der Lufttemperatur beeinflusst ist und zu grösseren Tiefen hin entsprechend dem regionalen geothermischen Gradienten stetig ansteigt.

Die Aufgabenstellung, entsprechend der dieses Messprogramm ausgewählt wurde, war die Lokalisierung von Nitrateinträgen, wobei üblicherweise vermutet wurde, dass anthropogener Eintrag, z.B. aus der Landwirtschaft, über den flachen Aquifer, der mit der oberen Filterstrecke erschlossen wurde, erfolgt. Im Gegensatz zu dieser Vermutung zeigt sich nun anhand der ISE- und FLOW-Messungen, dass nitratreiche Wässer aus einer gut lokalisierbaren Schicht zwischen 38,2 und 41,0 m GOK in das Bohrloch einströmen und aufgrund des hydrogeologisch recht fragwürdigen Ausbaus der Messstelle diese als Kurzschluss zum oberen Lager nutzen können.

Da unterhalb des Eintrittsbereichs die Strömung verschwindet (FLOW-Messwert zeigt dort nur den *Fahreffeckt*, d.h. die Geschwindigkeit der aufwärts gezogenen Flowmetersonde relativ zur ruhenden Wassersäule), sind die NO₃-Messwerte zwischen 38,2 und 41,0 m GOK direkt als Schichtkonzentrationswerte anzusehen, nachdem Korrekturen für die Matrixionenstärke (aus der LTF-Messung entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.3) und die Messgutströmung (FLOW-Messung) vorgenommen worden sind.

Das so korrigierte NO₃-Log ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Zur Verifikation aller Korrekturen wurden zwei tiefenorientierte Probennahmen durchgeführt und vor Ort photometrisch auf ihren Nitratgehalt analysiert. Ein Vergleich der korrigierten mit der unkorrigierten Messkurve zusammen mit den Probenahmepunkten zeigt Abb. 5.3. Die erste Probe wurde aus 42,5 m GOK gezogen.

Dort weicht die Nitratkonzentration mit 6,3 mg/l um 30% vom entsprechenden Logwert von 4,8 mg/l ab. Der photometrisch bestimmte Konzentrationswert aus dieser Teufe ist aber mit grosser Messunsicherheit behaftet, da er an der unteren Bestimmungsgrenze der zur Kalibration verwendeten Kombination aus Photometer und Nitratstandardlösung bestimmt wurde. In diesem Bereich wird die Konzentrationsbestimmung durch Streulicht und Probenentrübungen stark gestört. Die Probe aus einer Teufe von 29,5 m GOK ergab 34,8 mg/l Nitratgehalt, was einer Abweichung vom Logwert in dieser Teufe von weniger als 8% entspricht, und somit in dem in dieser Arbeit angestrebten Bestimmungsfehlerintervall von 10% fällt.

5.1.1 Messprogramm

In Kapitel 3 wurde dargelegt, welche Milieuparameter die ISE-Messung beeinflussen, nämlich vornehmlich Temperatur und Salzgehalt bzw. Ionenstärke des Messmediums, sowie die Grösse der Anströmung der Messsensorik. Daneben hat nach den Ausführungen in Kapitel 2 speziell für die Nitratbestimmung die sensorspezifische Querempfindlichkeit zum freien Chloridgehalt des Messgutes einen Einfluss auf die Messung, die es zu berücksichtigen und zu korrigieren gilt.

Für die Bestimmung von Nitrat-Schichtkonzentrationen in der Umgebung eines Bohrlochs wird nun nachfolgender Arbeitsplan vorgeschlagen. Das Bohrloch wird bepumpt. Messungen im Bohrloch sollen nur bei stationärer oder quasi-stationärer Wasserspiegelabsenkung erfolgen (s.u.). Ein vollständiges Nitrat-Messprogramm beinhaltet die Aufnahme der Parameter FLOW, TEMP, LTF bzw. SAL, CL, PH, NO₃ und SAMP (Probennahme). Ideal wäre die Kombination aller Messparameter auf einer Sonde. Dies ist aber aufgrund beschränkter Sondenbaugrössen, mehr noch aber aufgrund sich beeinflussender Messprinzipien, nicht möglich. Z.B. stellt die LTF-Messung ein aktives Verfahren dar. Hierbei wird über eine kombinierte Strom-Spannungsmessung im Messmedium dessen spezifische Leitfähigkeit ermittelt. Dagegen ist die potentiometrische ISE-Messung ein passives Verfahren, Galvani- und eventuell vorhandene Streupotentiale, wie sie die LTF-Messung zwangsläufig erzeugen muss, werden ohne Anlegen eines Messfeldes erfasst. Es wird deswegen vorgeschlagen, auf vorhandene Messprinzipien bzw. -sonden zurückzugreifen und die notwendigen ISE-Messungen CL, PH und NO₃ auf einer weiteren Sonde durchzuführen, wie dies zur Zeit realisiert ist.

Damit werden praktisch vier Sonden benötigt, die sequentiell zur Messung in das Bohrloch eingefahren werden. Es bedarf also einer stationären Bepumpung, um sicher zu stellen, dass alle Parameter im identischen Milieu erfasst werden.

Zum einen braucht man zur Ermittlung des vertikalen Strömungsprofils das Flowmeter. Abhängig von den tatsächlich erreichbaren Pump- und Strömungsraten gibt es hier mehrere alternative Messverfahren und -prinzipien. Für Strömungsgeschwindigkeiten über ca. 2 mm/s kann dies mit dem Impellerflowmeter erfolgen [8]. Dabei wird die Geschwindigkeit der Wassersäule relativ zur Sonde mittels der Drehung eines Flügelrades gemessen. Effizient wird der

Messvorgang mit bewegter Sonde durchgeführt, wobei man zur Ueberwindung der Anlaufschwelle des Impellers i.a. während der Sondeneinfahrt bei Bepumpung vom Bohrlochkopf her misst. Für geringere Strömungsgeschwindigkeiten bis ca. 0,1 mm/s wird man auf ein Thermoflowmeter zurückgreifen müssen. Bei diesem Messgerät wird ein kleines Wasservolumen an einem definierten Punkt auf der Sonde durch eine Wendel erwärmt und durch die Strömung mitgenommen. Oberhalb und unterhalb der Wendel befinden sich Temperaturfühler, die den Durchgang dieses Wasservolumens registrieren können, so dass aus der registrierten Laufzeit auf die Strömungsgeschwindigkeit geschlossen werden kann. Die Störanfälligkeit dieser Messung verlangt, dass nur diskrete Punktmessungen bei ruhender Sonde durchgeführt werden können [9].

Als zweite Produktionsmesssonde steht die kombinierte TEMP/LTF- bzw. TEMP/SAL-Sonde zur Verfügung. Die Temperatur wird i.a. zusammen mit der spezifischen Leitfähigkeit ermittelt, um letztere über das gemessene Profil auf eine Bezugstemperatur beziehen zu können. Damit wird erst ein Vergleich mit Labormessungen an Wasserproben derselben Bohrung oder mit Messungen in weiteren Bohrungen im gleichen Aquifer möglich. Die Messung der Temperatur erfolgt üblicherweise über eine Thermowiderstandsmessung an einem Pt-Element mit relativen Auflösungen von 10 mK (Pt-100) oder 1 mK (Pt-1000). Absolute Temperaturgenauigkeiten liegen i.a. bei höchstens 100 mK. Die spezifische Leitfähigkeit des Messmediums wird über eine konduktive oder induktive Mehrelektrodenmessung ermittelt. Das Auflösungsvermögen hier liegt je nach Elektrodenanordnung i.a. bei 1, 5 oder 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Messfühler der Sonde befinden sich am Sondenfuss, eine Fahrtmessung sollte also immer gegen die Wasserströmung stattfinden, um Verschleppungen des Messgutes im Bereich der Sensorik zu vermeiden.

Neben der in Kapitel 3 beschriebenen ISE-Sonde sollte letztendlich noch ein tiefenorientierter Probennehmer (SAMP) eingesetzt werden, mit dem Wasserproben zu bestimmten Tiefenpunkten genommen werden können, die letztendlich der Verifikation der ISE-Messung bzw. Nitratmessung dienen. Solch ein Probennehmer besteht idealerweise aus einem über einen Motor zu öffnenden und schliessenden Gefäss, in das entlang eines möglichst klein gehaltenen Druckgradienten (Entgasungen!) ein Messvolumen einfliessen kann. Solche Ausführungen sind für den Handbetrieb als auch für den Einsatz an einer Bohrlochmesswinde¹ erhältlich.

Nach Durchführung des genannten Messprogramms erhält man letztendlich die für die Nitrat-Schichtkonzentrationsbestimmung benötigten Parameter NO3 und FLOW wie folgt: Mittels der Parameter FLOW, TEMP und LTF werden Messkettenoffset und -steigung der Nitratmessung gemäss Kapitel 3 korrigiert. Ueber die Nikolski-Gleichung wird die so erhaltene NO3-Messkettenspannung entsprechend der Querempfindlichkeit des NO3-Sensors bzgl. der Parameter CL und PH aus der ISE-Messung auf ein Nitratkonzentrations- oder Nitrataktivitätsprofil *in* der Bohrlochwassersäule umgerechnet. Die Nitrat-Schichtkonzentrationen können nun rechnerisch bestimmt werden, wie der folgende Abschnitt zeigen wird.

¹Intergeo Haferland AG, Rotkreuz (CH)

5.1.2 Schichtkonzentrationsbestimmungen als regularisierte Parameteridentifizierung

Im folgenden werden Schichtkonzentrationswerte aus der Flowmeter- und einer korrigierten Messionen- bzw. Ionenstärkemessung (LTF-Messung) bestimmt. Im Falle eines stationär fliessenden Bohrlochs lauten die Kontinuitätsgleichung für die Strömung $Q(z)$ (in l/s, messbar mittels Flowmetersonde) und die dispersionsfreie Transportgleichung für die Stoffkonzentration $C(z)$ (in mg/l, direkt messbar mittels ISE-Sonde) entsprechend dem schichtparallelen zuflussgewichteten Modell unter Einbeziehung endlicher horizontaler Durchströmung der Bohrung [7]

$$\begin{aligned} \frac{dQ(z)}{dz} &= q_{\text{in}}(z) - q_{\text{out}}(z) \\ Q(z) \frac{dC(z)}{dz} &= q_{\text{in}}(z) (c_f(z) - C(z)), \end{aligned} \quad (5.1)$$

mit: q_{in} = horizontale Einstromung ins Bohrloch in l/s/m,
 q_{out} = horizontaler Abstrom in l/s/m,
 c_f = Formationskonzentrationswert in mg/l.

Zur Bestimmung des Ergiebigkeitsprofils ($q_{\text{in}}(z) - q_{\text{out}}(z)$) und letztendlich des Formationskonzentrationsprofil $c_f(z)$ braucht man also die z-Ableitungen an die Messkurven. Wie in Abschnitt 4.2.4 dargelegt, ist dies für fehlerbehaftete Kurven ein schlecht gestelltes Problem, bei dem kleine Fehler in den Messwerten zu grossen Fehlern in den modellierten Profilen q und c_f führen. Das Bestimmungsproblem lässt sich nun regularisieren, indem die Ableitungen an die Messkurven nicht punktweise, sondern abschnittsweise auf einem Gitter definiert werden. Wie schon in Abschnitt 4.2.4 erwähnt, sollte die Gitterweite im Falle der ISE-Messung bei mindestens 25 cm liegen. Auf solch einem Gitter werden dann die Messkurven als Sekantenzug modelliert, wobei die Gitterpunkte als Knotenpunkte dienen, an denen die Sekanten stetig aneinanderstossen. Zwei Gittertypen bieten sich dabei als Alternativen an.

1. Gitter mit festen Gitterweiten bieten den Vorteil, dass mit relativ einfachen Mitteln der Sekantenzug als abschnittsweise lineare Regression an die Messkurve definiert werden kann.

Der Nachteil dieser Methode ist, dass auf Messkurven mit starker Variation oder Stufen ein zu grobes Gitter leicht zum Ueberschwingen der Regressionskurve führt, wenn die Gitterpunkte nicht exakt an einer Stufe plaziert werden. Eine Verringerung der Maschenweite zur Umgehung dieses Problems kann aber dann zu Oszillationen in der Modellkurve führen, da jetzt lokale Schwankungen des Messwertes, also vornehmlich die Datenfehler, stärker ins Gewicht fallen.

2. Adaptive Gitter erlauben die gezielte Plazierung von Knotenpunkten an „signifikanten Strukturen“ der Messkurve, um so dem genannten Phänomen des Ueberschwingens Herr zu werden. Solche Strukturen lassen sich

am besten vom Auswerter mit Hilfe von Korrelationen zu weiteren Logs und Schichtverzeichnissen aus Kernbohrungen festlegen. Die Unterscheidung zwischen Nutzsignal und Störung auf einer Messung kann oft sehr schwierig sein und erfordert dann entsprechende Erfahrung, denn automatische Verfahren verbieten sich im Falle eines grossen Signal-Rausch-Verhältnisses.

Eine Schwierigkeit bei der Benutzung adaptiver Gitter besteht darin, dass in dem Algorithmus zur Bestimmung der optimalen Modellkurve die Teufenlage der Knotenpunkte ebenfalls als variabler Modellparameter berücksichtigt werden muss.

5.1.3 Der Optimierungsalgorithmus

Im folgenden wird die Parameteridentifizierungsmethode für das adaptive Gitter vorgeschlagen:

Der Messdatensatz $\{d_j\}$ $j = 1 \dots M$, der die Messwerte zu den Teufen z_j enthält, werde auf dem Teufenintervall $[k_0, k_{N+1}]$ durch den stetigen Sekantenzug (Lancaster [39])

$$y(z; \{k_i\}, \{m_i\}) = m_0 + z \cdot m_{N+1} + \sum_{i=1}^N m_i |z - k_i|$$

mit den N inneren Knotenpunkten k_i , $i = 1 \dots N$ und den $N + 2$ Steigungsparametern m_i , $i = 0 \dots N + 1$ modelliert. Die $\{k_i\}, \{m_i\}$ sind dabei so zu wählen, dass sie die mit den Messfehlern σ_i zum Messdatum d_i gewichtete Fehlerquadratsumme zwischen Daten- und Modellkurve

$$\sum_{j=1}^M \left(\frac{d_j - y(z_j; \{k_i\}, \{m_i\})}{\sigma_i} \right)^2$$

minimieren.

(5.2)

Da die Modellfunktion y bezüglich der Parameter $\{k_i\}, \{m_i\}$ nichtlinear ist, stehen i.a. keine direkten Lösungsverfahren zur Verfügung. Zur Lösung linearisiert man y in der Umgebung eines Startparametersatzes, so dass das Fehlerquadrat-Zielfunktional nicht bezüglich der Modellparameter $\{k_i\}, \{m_i\}$, sondern bezüglich der iterativ bestimmten Parameter-Updates $\{\delta k_i\}, \{\delta m_i\}$ minimiert wird. Als Lösungsschema wird dabei an den Gauss-Newton-Algorithmus (GNA) (Press [38]) gedacht. Da die Anzahl der Gitterpunkte während des Iterationsprozesses konstant bleiben soll, kann der GNA bei ungeeigneter Wahl des Startgitters in eine Singularität führen. Dies geschieht genau dann, wenn sich an einem Knotenpunkt zwei Sekanten mit identischer Steigung treffen und folglich der Knotenpunkt dann auf einer Geraden liegt. Jede Verschiebung des Punktes auf der Geraden ändert den zu minimierenden Modellierungsfehler nicht, der Punkt ist also überflüssig geworden. Mathematisch drückt sich das dadurch

aus, dass die Hessematrix des linearisierten Zielfunktionals am aktuellen Iterationspunkt für diesen Knotenpunkt eine Zeile und Spalte mit jeweils einem Nullvektor enthält, also singulär wird. Dieser Fall soll hier dadurch umgangen werden, dass das linearisierte Problem unter einer Nebenbedingung oder Beschränkung gelöst wird, die fordert, dass das Parameter-Update „klein“ bleibt. Diese Beschränkung wird hier über einen modifizierten Marquardt-Levenberg-Algorithmus (Marquardt [26], Oldenbourg [27]) für das linearisierte Minimierungsproblem eingebunden. Der Quellcode zu diesem Algorithmus findet sich in Anhang A.

Mit Hilfe der so gefundenen Kurvenparameter können dann über Gl. (5.1) die entsprechenden Schichtparameter berechnet werden.

5.1.4 Feldbeispiel

Abbildung 5.4 zeigt eine Flowmeteraufnahme in einer Festgesteinsbohrung mit vertikalen Ruheströmungen bis zu 2 l/sek, die durch eine in 22,10 m Tiefe erbohrte Störungszone gespeist werden. Eingetragen sind dort die punktuellen Messwerte sowie die nach dem Verfahren (5.2) berechnete Modellkurve. Das Iterationsverfahren wurde mit Sekantenknotenpunkten gestartet, die möglichst genau in die zu identifizierenden Strukturen der Messkurve platziert wurden. Diese Lösung wurde als Referenzlösung für alle weiteren Testläufe genutzt. Dabei hatten die Startparametersätze bis zu 60% abweichende Fließraten und bis zu 10% abweichende Teufenlagen der Knoten relativ zum Referenzstartvektor. Die Sekantenknoten lagen dabei alle innerhalb der in Abb. 5.4 eingetragenen Fehlerintervalle, die hier zur besseren Identifizierung in zehnfacher Vergrößerung dargestellt sind.

Zusätzlich ist in Abb. 5.5 das ebenfalls aufgenommene Nitratlog (korrigiert) mit der entsprechenden Modellkurve auf der Basis eines eigenen Knotensatzes dargestellt. Mit Hilfe der ermittelten Modellkurven galt es, Schichtkonzentrationsprofile zu erstellen. Dabei wurden Berechnungen für zwei mögliche hydraulische Randbedingungen durchgeführt. Im ersten Szenarium galt die Annahme, dass an den Wasseraustritten keine zusätzlichen horizontalen Ruheströmungen die Bohrung durchsetzen, also dort wo $q_{in} \neq 0$ gilt $q_{out} = 0$ und vice versa.

Im Fall $q_{out} \neq 0$ entsprechen die Schichtkonzentrationswerte dann den gemessenen Konzentrationswerten in der Bohrung, so dass sich ein besonders einfaches Profil ergibt (Abb. 5.6a).

Im zweiten Szenarium wurde aufgrund von Informationen aus Nachbarbohrungen gleichen Kalibers, die die Störungszone nicht erbohrten, eine horizontale Abstandsgeschwindigkeit im Aquifer entsprechend 17 ml/s pro Meter Bohrungslänge oberhalb von $z = 19,04$ m angenommen. Somit fließt der Bohrung auf diesem Teufenintervall Formationswasser zu, dessen Nitratgehalt dann nicht mehr unbedingt dem in der Bohrung gemessenen entsprechen muss.

Die Ergebnisse der Schichtkonzentrationsberechnung nach Gl.(5.1) sind in Abb. 5.6b wiedergegeben. Beide Berechnungen liefern, abgesehen vom Totwasserbereich oberhalb $z = 10$ m, nahezu identische Ergebnisse für die Schichtkonzentrationsverteilung.

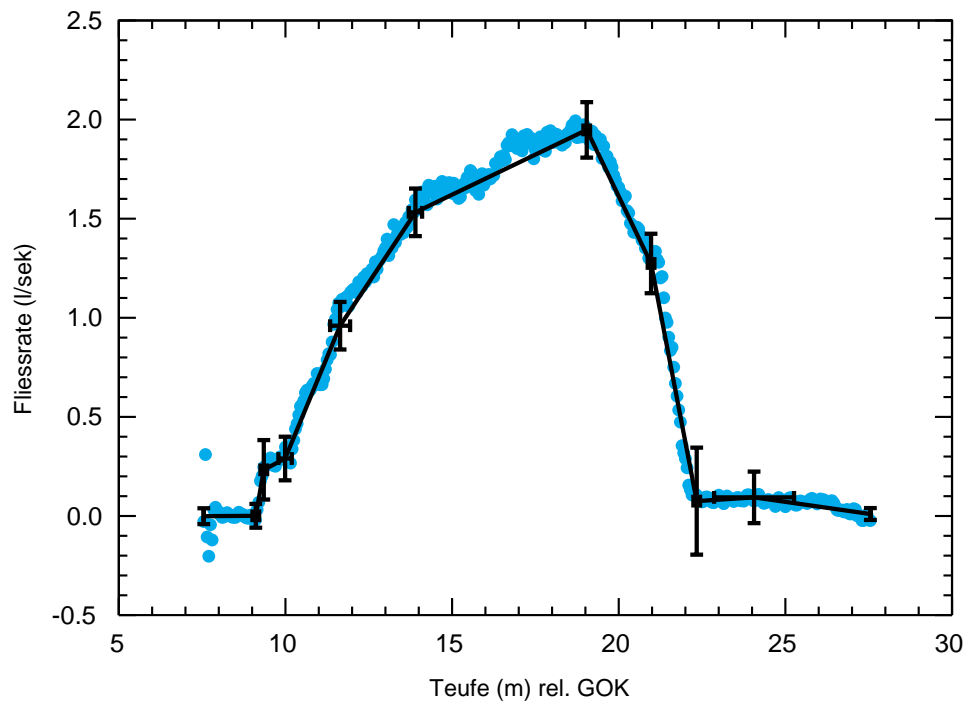


Abb. 5.4: Ausgewählter optimierter Sekantenzug als Modell an das gemessene Fliessratenprofil. Die Fehlerbalken an den Knotenpunkten sind um den Faktor 10 vergrössert dargestellt.

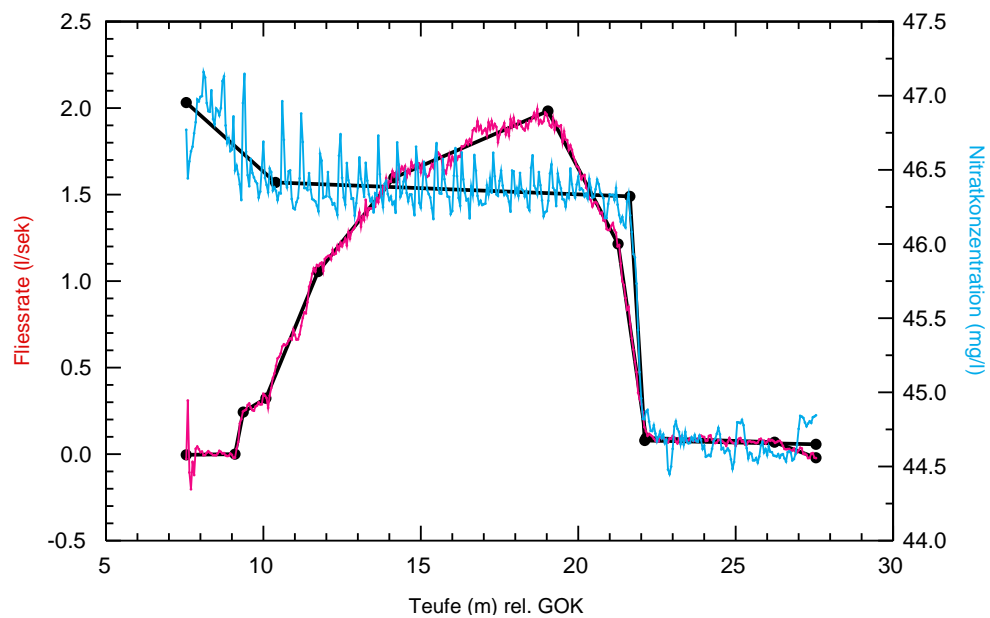


Abb. 5.5: Darstellung gemessener Fliessraten- und Nitratprofile und die dazu-gehörigen Sekantenmodellkurven.

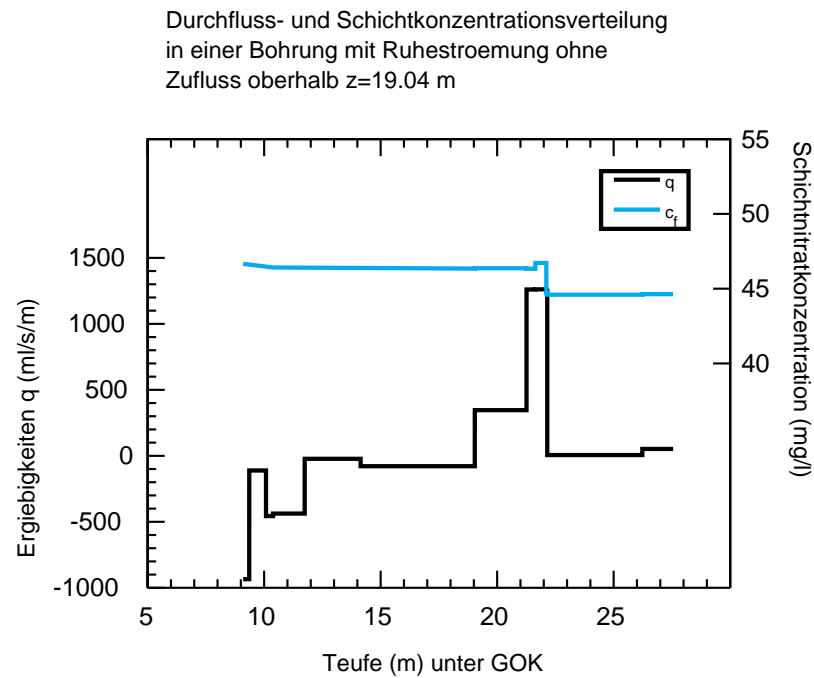


Abb. 5.6a: Darstellung berechneter Ergiebigkeits- und Nitrat-schichtkonzentrationsprofile ohne horizontale Durchströmung der Bohrung.

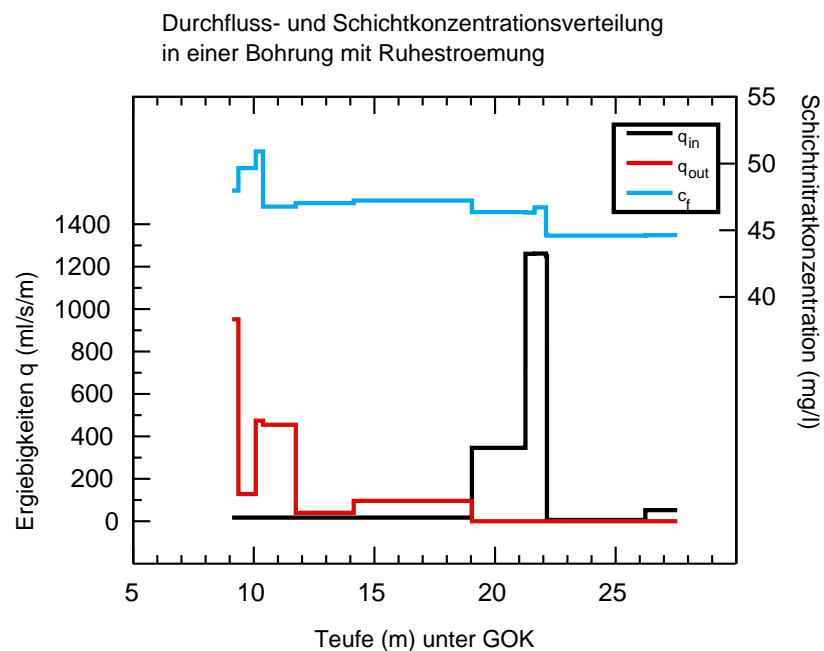


Abb. 5.6b: Darstellung berechneter Ergiebigkeits- und Nitrat-schichtkonzentrationsprofile mit horizontaler Durchströmung der Bohrung.

5.1.5 Zusammenfassung

Die beiden gewählten Szenarien im Feldbeispiel unterscheiden sich durch die Wahl der horizontalen Zuströmung q_{in} mit 0 bzw. 17,2 ml/s/m oberhalb der Störungszone bei $z = 19,04$ m. Da letzterer Wert nur eine kleine Störung im Vergleich zur mittleren Ergiebigkeit der Bohrung ist, ablesbar vom Flowmeterprofil in Abb. 5.4 bzw. 5.5 mit der Grössenordnung $\frac{21/\text{s}}{10\text{m}} = 200 \text{ ml/s/m}$, muss eine Auswertung mit einem guten Regularisierungsverfahren auf den Messkurven für beide Szenarien ähnliche Lösungen für die Schichtkonzentrationswerte liefern. Dies ist der Fall bei dem hier entwickelten Sekantenfitverfahren, wie die Abbildungen 5.6a und 5.6b belegen.

5.2 ISE-Logs und der Dipol-Pumpversuch

Der Dipolpumpversuch ist eine Variante des Kleinpumpversuchs in Bohrungen mit maximaler Endteufe von ca. 150 m, der zur Ermittlung von Punkt-Konzentrationswerten von Tracern bzw. Wassergüte- oder Wasserleitparametern benutzt wird. In der zu bemessenden Grundwassermessstelle werden dabei zwei Pumpen, jeweils am Bohrlochkopf unterhalb des Wasserspiegels und am Bohrlochfuss, eingebaut. Entsprechend dem Pumpratenverhältnis und der Durchlässigkeitsverteilung der wassergesättigten Formation hinter dem Filterrohr stellt sich in der Bohrung eine Trennstromfläche ein, oberhalb derer Formationswasser zur oberen und unterhalb derer zur unteren Pumpe gezogen wird. Durch Variation des Pumpratenverhältnisses lässt sich diese Trennstromfläche durch den Pegelfilter auf und ab bewegen. Aus einem Satz gemessener Pumpratenverhältnisse bei konstanter Gesamtpumprate beider Pumpen sowie aus den gemessenen Konzentrationswerten in den Pumpenabläufen werden die Punkt-Konzentrationen in den Tiefenlagen der Trennstromfläche berechnet.

Die Motivation für diese Pumpversuchsvariante entspringt der Tatsache, dass für Bohrlochmessungen in tiefen Bohrungen die Bestimmung von Schichtkonzentrationen während eines Kleinpumpversuchs sehr ungenau werden kann. Diese Feststellung lässt sich sehr einfach mittels einer Sensibilitätsanalyse für log-bestimmte Konzentrationsmessdaten $C(z)$ überprüfen. Dabei stellt man die Frage, welchen Einfluss eine Variation $\delta c_F(z_0)$ der entsprechenden Schichtkonzentration zur Teufe z_0 auf die zuflussgewichteten Messdaten $C(z)$ zur Teufe z haben. Hierbei liegt z natürlich in einer „erreichbaren“ Teufe, also oberhalb z_0 im klassischen Fall einer am Bohrlochkopf eingebauten Pumpe, so dass eine aufwärts gerichtete Strömung existiert. Der so entstehende Datenfehler ist

$$|\delta C(z)| = \frac{\Delta Q(z_0)}{Q(z)} |\delta c_F(z_0)|, \quad (5.3)$$

wobei $\Delta Q(z_0)$ die Änderung der Strömung im Bereich um z_0 ist. Der Quotient in obiger Gleichung ist immer kleiner als eins, ausser für z und z_0 im Bereich des Bohrlochfusses, wo er identisch eins wird. D.h. nun aber, dass Variationen in den Schichtkonzentrationen, z.B. durch nichtstationären Transport bedingt, in einiger Entfernung nur noch stark gedämpft wahrgenommen werden; oder aber, vom messtechnischen Standpunkt, dass kleine Datenfehler sich sehr ungünstig

auf die integrale Bestimmung von Modellparametern, wie z.B. die Schichtkonzentrationen, auswirken.

Weiterhin ist der Quotient in Gl.(5.3) minimal für eine Kote z direkt unterhalb der Pumpe, wo $Q(z)$ gleich der Gesamtpumprate Q_{ges} ist. Im ungünstigsten Fall heisst das, dass dort eine Konzentrationsmessung Ergebnisse vollkommen unabhängig von der Schichtkonzentrationsverteilung in einiger Entfernung vom Messpunkt liefert.

Die Idee zur Durchführung eines Dipol-Pumpversuchs in Kombination mit einem Konzentrationslog entstammt nun zweierlei Ueberlegungen:

1. Durch Variation der Pumpraten wird der Bereich maximaler Sensibilität der Konzentrationsmessdaten bzgl. der Schichtkonzentrationswerte, das ist die Gesamtheit der realisierten Trennstromflächen, gegenüber dem einfachen Kleinpumpversuch stark vergrössert.
2. Im Vergleich mit einem Kleinpumpversuch identischer Gesamtpumprate wird durch geringere Einzelpumpraten auch die Sensibilität im Bereich der Pumpen erhöht.

Bezeichnet man nun mit Q_{ges} die konstante Gesamtpumprate, mit Q_o die Pumprate der oberen und mit Q_u die der unteren Pumpe für ein Pumpratenverhältnis γ , so gilt für die stationäre Bepumpung (Rapp [37])

$$\begin{aligned} Q_o &= \gamma Q_{ges} = Q(z) \Big|_{z_\gamma}^1 = \int_{z_\gamma}^1 dz q(z) \\ Q_u &= (\gamma - 1) Q_{ges} = -Q(z) \Big|_0^{z_\gamma} = - \int_0^{z_\gamma} dz q(z) \\ Q_{ges} &= Q_o - Q_u \end{aligned} \tag{5.4}$$

mit: z_γ = Lage der Trennstromlinie,
 $Q(z)$ = Vertikaler Durchfluss [l/s] in der GW-Messstelle in der Teufe z ,
 $q(z)$ = Ergiebigkeit der wassergefüllten Formation [l/s/m] in der Teufe z ,
 z = normierte Tiefenachse; $z = 0$ Pegelsohle, $z = 1$ Wasserspiegel,

wobei bei der letzten Gleichung Q_u per Konvention negativ gesetzt wird, entsprechend der abwärts gerichteten Strömung im Bohrloch. Analoge Gleichungen lassen sich für den Stofftransport in der Grundwassermessstelle geben, wobei z.B für die obere Pumpe die messbaren Grössen Q_o und C_o , die im Pumpenabstrom der oberen Pumpe gemessene Konzentration, bei Annahme stationären rein advektiven Stofftransports gilt:

$$Q_o C_o = Q(z) C(z) \Big|_{z_\gamma}^1 = \int_{z_\gamma}^1 dz q(z) c(z) \tag{5.5}$$

mit: $C(z)$ = Konzentration in der GW-Messstelle in der Teufe z ,
 $c(z)$ = Punkt-Konzentrationswert in der wassergesättigten Formation.

Differentiation der letzten Gleichung nach γ liefert dann mit Hilfe der Gl. (5.4)

$$c(z_\gamma) = \gamma \frac{dC_o}{d\gamma} + C_o \quad (5.6)$$

und entsprechend für die untere Pumpe

$$c(z_\gamma) = (\gamma - 1) \frac{dC_u}{d\gamma} + C_u. \quad (5.7)$$

Die rechten Seiten der Gln. (5.6) und (5.7) sind aus den Messungen am Pumpenablauf der oberen, unteren oder beider Pumpen zu berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung muss nun nur noch der bis jetzt unbestimmten Teufe der Trennstromfläche entsprechend $Q(z_\gamma) = 0$ zugeordnet werden. Liegt eine konstante Durchlässigkeitsverteilung und damit Zuflussverteilung $q(z) = q = konst$ in der Grundwassermessstelle vor, so ist nach Gl. (5.4)

$$z_\gamma = 1 - \gamma.$$

Für realistische Verteilungen ist es notwendig, die Lage der Trennstromflächen zu den eingestellten Pumpratzenverhältnissen experimentell zu bestimmen. Dies ist mit Hilfe von Flowmeter-Fahrtmessungen möglich. Aus diesen Flowmeter-Befahrungen in der Grundwassermessstelle mit einer kalibrierten Sonde braucht man dann nur den Punkt auf der Log-Kurve, der $Q(z) = 0$ entspricht.

Es erhebt sich nun die Frage, wie, wann und warum Dipol-Pumpversuche mit weiteren bohrlochgeophysikalischen Methoden verbunden werden sollen. Als Ausgangspunkt für die Beantwortung dieser Fragen kann eine einfache Gegenüberstellung dienen:

	Vorteile	Nachteile
Bohrloch-messung	Bestimmung vieler Parameter mit hoher Samplerate	Artefakte durch Bohrlochgeometrie und Dynamik
Dipol-Pumpversuch	Punkt-Ergiebigkeiten und -Konzentrationen für geolog. relevante Zonen	i.a. nur wenige Trennstromflächen einstellbar

Mit Hilfe der Bohrlochgeophysik ist die Bestimmung vieler unterschiedlicher Formations-, Porenfüllungs- und Bohrlochparameter in hoher räumlicher (tiefenorientierter) Dichte möglich. Die Rohdaten der eingesetzten Sonden sind aber oft über die geometrischen Faktoren der Messsysteme z.B. durch Variation des Bohrlochkalibers oder der Dynamik der Bohrlochflüssigkeit in der Umgebung der Sonde gestört, wobei das Signal-Rausch-Verhältnis für eine Messung durchaus die Größenordnung eins besitzen kann. Zur Verminderung kleiner Störungen werden die Rohdaten i.a. mit Gleitmittelwert-Filtern regularisiert

und geglättet. Die eigentliche Aufgabe dieser Filterverfahren, die Anpassung der mit sehr hoher Samplerate aufgenommenen Datensätze auf ein Teufengitter mit Gitterabstand mindestens entsprechend dem vertikalen Auflösungsvermögen des Messverfahrens auf der eingesetzten Sonde, geht dabei häufig verloren, bevor die Daten *hinreichend* geglättet sind; es fehlt also ein sinnvolles *Regularisierungsverfahren*. Andererseits lässt sich hier aber sagen:

Mit Hilfe des Dipol-Pumpversuchs ist es möglich, gezielt mit Hilfe lithologischer Vorinformation über hydrochemisch relevante Zonen Bereichs-Werte für die Ergiebigkeiten und Konzentrationen in der Formation zu mitteln. Es liegt also eine *natürliche* Regularisierung für die Bohrlochgeophysik auf das stratigraphisch relevante Gitter des zu untersuchenden Systems vor.

Entsprechend der jeweiligen Problemstellung sind nun folgende Anwendungsmöglichkeiten für kombinierte Dipol-Pumpversuche (Dipol-PV) und Leitfähigkeits- bzw. ionenselektive Logs (LTF, ISE) denkbar:

1. Entsprechen die z_γ nicht den gewünschten Tiefenlagen der Trennstromflächen, so kann für die Berechnung der Bereichs-c- und Bereichs-q-Werte mit Hilfe des beim Dipol-PV gefahrenen Flowlogs für die gewünschten Lagen korrigiert werden.

Die Festlegung eines neuen Pumpratenverhältnisses $\gamma_2 \ni Q(z_{\gamma_2}) = 0$ aus aktuellem γ_1, z_{γ_1} erfolgt mit Hilfe des Flowmeterlogs $Q^1(z)$ zum aktuellen γ_1 gemäss

$$Q^1(z_{\gamma_2}) - Q^1(z_{\gamma_1}) = Q^1(z_{\gamma_2}) = \int_{z_{\gamma_1}}^{z_{\gamma_2}} dz q(z) = (\gamma_2 - \gamma_1) Q_{ges} \quad (5.8)$$

und damit

$$\gamma_2 = \gamma_1 + \frac{Q^1(z_{\gamma_2})}{Q_{ges}}. \quad (5.9)$$

I.a. werden die Pumpraten nicht exakt einstellbar sein; selbst bei über einen Regelkreis gesteuerten Pumpen oszilliert der Istwert der Pumprate um den gewünschten Sollwert. Eine Fehlerrechnung für die Genauigkeit der Bestimmung der Tiefenlage der neuen Trennstromfläche liefert aus Gl. (5.8) für den Maximalfehler

$$|\delta z_{\gamma_2}|_{max} = \frac{1}{q(z_{\gamma_2})} |(\delta \gamma_2 + \delta \gamma_1) Q_{ges}|_{max} = \frac{2}{q(z_{\gamma_2})} |\delta Q_o|_{max}, \quad (5.10)$$

wobei $|\delta Q_o|_{max}$ die maximale Ungenauigkeit bei der Pumpratenregelung der oberen Pumpe entspricht. Je nach technischer Ausführung der benutzten Pumpe, der jeweilig gefahrenen Leistung sowie dem Trübungsgrad, also Schmutzstoffinhalt, des gepumpten Wassers kann eine maximale Einstellgenauigkeit der Pumprate abgeschätzt werden. Will man

nun die Trennstromfläche sehr genau einstellen, so darf die Ergiebigkeit in dieser Tiefenlage nicht zu gering sein, da sonst der Bestimmungsfehler $|\delta z_\gamma|_{max}$ sehr gross wird. Liegt dieser Fall vor und sollen Bereichs-q- und Bereichs-c-Werte aus dem Dipol-PV lithologisch orientiert bestimmt werden, so ist dieses noch mittels kombinierter ISE/FLOW- bzw. LTF/FLOW-Messungen möglich, falls Konzentrationen von sensorisch messbaren Inhaltsstoffen gesucht werden, wie im nächsten Punkt gezeigt wird.

2. LTF- oder ISE-Messungen dienen zur Qualitätskontrolle des Dipol-PV bei der Bestimmung von Bereichs-Konzentrationswerten (Bereichs-c) und -Ergiebigkeiten (Bereichs-q).
Definiert man den Bereichs-c-Wert $c_{z_1}^{z_2}$ als zuflussgewichteten c-Wert auf dem Intervall $[z_1, z_2]$ gemäss

$$c_{z_1}^{z_2} = \frac{\int_{z_1}^{z_2} dz q(z) c(z)}{\int_{z_1}^{z_2} dz q(z)}, \quad (5.11)$$

so erhält man z.B. aus den Konzentrations- und Pumpratenmesswerten C_o, Q_o im Ablauf der oberen Pumpe nach Gln. (5.4), (5.5) und (5.6)

$$\begin{aligned} \int_{\gamma_i}^{\gamma_j} d\gamma \left(\gamma \frac{dC_o}{d\gamma} + C_o \right) &= \gamma C_o \Big|_{\gamma_i}^{\gamma_j} = \int_{\gamma_i}^{\gamma_j} d\gamma c(z_\gamma) \\ &= -\frac{1}{Q_{ges}} \int_{z_{\gamma_i}}^{z_{\gamma_j}} dz_\gamma q(z_\gamma) c(z_\gamma) \end{aligned} \quad (5.12)$$

und

$$\int_{\gamma_i}^{\gamma_j} d\gamma = \gamma_j - \gamma_i = -\frac{1}{Q_{ges}} \int_{z_{\gamma_i}}^{z_{\gamma_j}} dz_\gamma q(z_\gamma)$$

letztendlich

$$c_{z_{\gamma_i}}^{z_{\gamma_j}} = \frac{\gamma_j C_o^j - \gamma_i C_o^i}{\gamma_j - \gamma_i}. \quad (5.13)$$

Analog findet man für die Bereichs-c-Werte aus den Konzentrations- und Flowlogs $C(z), Q(z)$ bei beliebigem γ

$$c_{z_i}^{z_j} = \frac{C(z_j)Q(z_j) - C(z_i)Q(z_i)}{Q(z_j) - Q(z_i)}. \quad (5.14)$$

Je nachdem, ob die Intervallgrenzen der Integrale beider Bestimmungsformeln übereinstimmen oder nicht, dient das Log entweder als qualitätskontrollierende Messung während des Dipol-PV oder zur Bereichskorrektur, falls die Trennstromflächen nicht wie gewünscht eingestellt sind bzw. der Bereichsunterteilung falls nicht genügend Trennstromflächen erhalten worden sind.

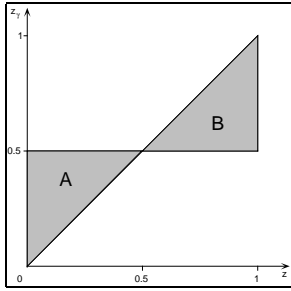


Abb. 5.7: Integrationsflächen im (z, z_γ) -Diagramm, wie sie in Gl.(5.15) gebraucht werden.

3. Punkt-Konzentrationswerte, die aus dem Dipol-PV bestimmt wurden, können durch Uebermessen der Konzentrationsverteilungen im Bereich der Trennstromflächen kontrolliert werden. Alternativ bietet sich hier ein Verfahren der In-situ-Eichung der ISE-Sonde an:

Dabei sei die Transportgleichung in der Nähe einer Trennstromfläche betrachtet. Hier gilt in erster Näherung

$$Q(z) = q(z_\gamma)(z - z_\gamma) \quad \text{und} \\ \left. \frac{d(Q(z)C(z))}{dz} \right|_{z_\gamma} = q(z_\gamma)C(z_\gamma) = q(z_\gamma)c(z_\gamma).$$

Die in Höhe der Trennstromfläche im Log gemessene Konzentration im Rohr entspricht also dem Konzentrationswert im Formationswasser hinter dem Filterrohr, wie sie aus den Abstromdaten der Pumpen errechnet werden kann.

Abschliessend sei noch einmal über die Regularisierung bei der Bestimmung der Ergiebigkeits- und Formationskonzentrationswerte aus dem ISE-Log gesprochen. Wie schon oben gezeigt, erhält man diese Formations- oder Aquiferparameter aus den bzgl. der Teufe z differenzierten ISE- und FLOW-Profilen bei stationärer Bepumpung des Bohrlochs oder der Grundwassermessstelle. Nun liegen diese Daten gestapelt für diskrete Teufen mit Abständen von typischerweise 1 cm bis 10 cm vor. Eine Differentiation kann daher nur in angenäherter Form mittels Differenzenquotienten erfolgen, wobei die Schrittweite der Differenzbildung klein gewählt werden kann, wenn Messdaten mit geringen Messfehlern und Störungen vorliegen.

Bei dem hier vorgeschlagenen Messverfahren kann der Messfehler auf den Messprofilen durch Mehrfachüberfahung bei verschiedenen Pumpratenverhältnissen klein gehalten werden. Dazu sei Abb. 5.7 betrachtet. Integration über die ausgezeichneten Dreiecksflächen liefert für die Vertauschung der Integrationsreihenfolge folgende Identitäten:

$$\int_0^{z_0} dz \int_0^z dz_\gamma = \int_0^{z_0} dz_\gamma \int_{z_\gamma}^{z_0} dz \quad \text{auf A} \\ \int_{z_0}^1 dz \int_z^1 dz_\gamma = \int_{z_0}^1 dz_\gamma \int_{z_0}^{z_\gamma} dz \quad \text{auf B.}$$

Anwendung dieser Identitäten auf die Integration über das Ergiebigkeitsprofil $q(z)$ und die zuflussgewichtete Konzentrationsverteilung $q(z)c(z)$ über das

betrachtete normierte Teufenintervall $z \in [0, 1]$ führt dann auf folgende Bestimmungsgleichungen für die Punkt-c- und Punkt-q-Werte:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dz} \int_0^1 dz_\gamma Q^\gamma(z) &= q(z) \\ \frac{d}{dz} \int_0^1 dz_\gamma Q^\gamma(z) C^\gamma(z) &= q(z) c(z)\end{aligned}\tag{5.15}$$

mit: $Q^\gamma(z)$ = FLOW-Messwert zur Kote z beim Pumpratenverhältnis γ ,
 $C^\gamma(z)$ = ISE-Messwert zur Kote z und zum Pumpratenverhältnis γ .

In der Praxis entspricht die Integration über die z_γ der Summation über alle Durchgänge des Dipol-PV im betrachteten Bohrloch. Diese Summation reduziert i.a. den statistischen Datenfehler, so dass die anschliessende Differentiation in Gl. (5.15) genauer durchgeführt werden kann als bei einer Einzelmessung (siehe auch Abschnitt 4.2.4 dazu).

5.2.1 Messungen in Bohrlöchern mit Ruheströmung

Bei der vertikalen Ruheströmung handelt es sich um Ausgleichsströmungen zwischen zwei oder mehreren natürlich getrennten Stockwerken mit unterschiedlichen piezometrischen Druckhöhen im Aquifersystem, das vom Bohrloch kurzgeschlossen wurde. Die Bestimmung von Punkt-c-Werten in Grundwassermessstellen und Bohrlöchern mit Ruheströmung ist ohne kombinierten Einsatz von Dipol-Pumpversuchen und in-situ Konzentrationsbestimmung über Probenahmen oder Bohrlochbefahrungen nicht möglich. Eine alternative Methode, bei der das Bohrloch bereichsweise abgepackert und beprobt wird, verbietet sich i.a. in Pegelfilterstrecken, da es zu Umläufigkeiten in der Filterschüttung hinter dem Filterrohr kommen wird und somit die gewünschte hydraulische Trennung nicht erzielt wird.

Abb. 5.8 zeigt ein Beispiel für eine im Feld vorgefundene Ruheströmung in einer Grundwassermessstelle, die mit Hilfe einer Flowmetermessung detektiert wurde. Dabei liegt eine aufwärts gerichtete Strömung vor, die vom Bohrfuss bis zu einer Teufe z_u hin durch Wasserzutritte im Filterbereich gespeist zunimmt. Das Wasser tritt dann im Bereich zwischen z_u und z_o wieder aus der Messstelle aus.

Um hier ebenfalls den Dipol-PV zur Punkt-c-Bestimmung einsetzen zu können, sind vorab einige technische Bemerkungen zu den grundlegenden Annahmen bei solchen Versuchen anzugeben:

1. Als erstes wird angenommen, dass das Ergiebigkeitsprofil $q(z)$ für die gewählte Gesamtpumprate und unterschiedliche Pumpratenverhältnisse konstant ist. Diese Annahme ist äquivalent zu der, dass die Form des Strömungsprofils $Q(z)$ im Bohrloch erhalten bleibt und sich die Grösse von $Q(z)$ nur durch Translation dieser Kurve entsprechend der unterschiedlichen Pumpratenverhältnisse ändert (siehe Abb. 5.8 links).

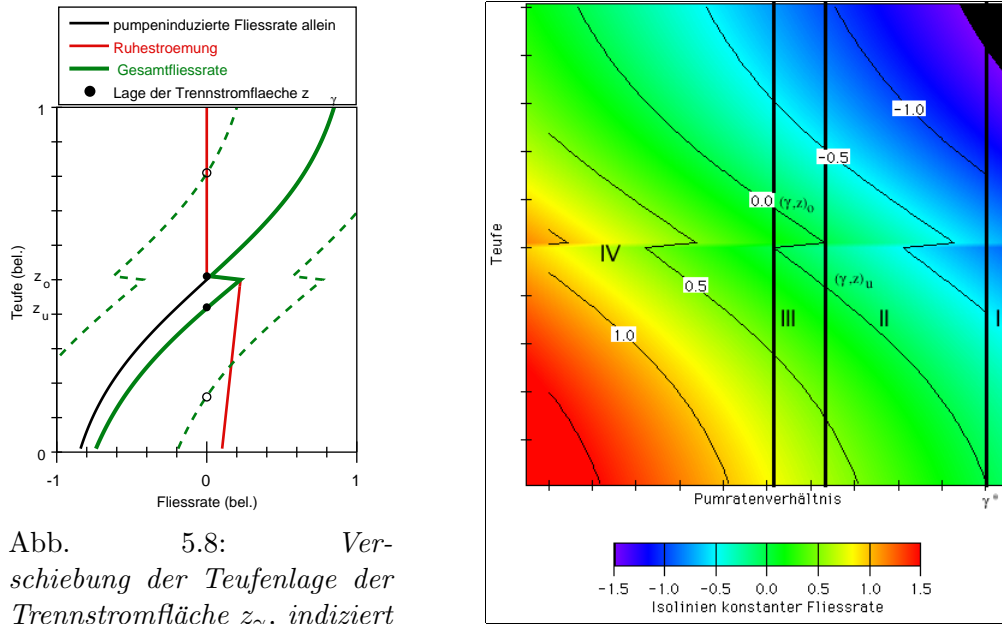


Abb. 5.8: Verschiebung der Teufenlage der Trennstromfläche z_γ , indiziert mit $Q(z_\gamma) = 0$, für verschiedene Pumpratenverhältnisse γ .

2. Desweiteren soll der Verlustkoeffizient λ (Zierep [10]) der Strömung im Bohrloch klein sein, was sich ausser in unmittelbarer Umgebung der Pumpen fast immer erreichen lässt. Sind nun auch die natürlichen und induzierten Vertikalströmungen von geringer Grösse, so gilt angenähert für die vertikale Strömung Q in einer Bohrung der Querschnittsfläche A [8, 47]

$$\frac{dh}{dz} + \frac{2}{gA^2}Q(z)q(z) = 0$$

Diese Gleichung besagt, dass Strömungsfelder im Bohrloch superponiert werden dürfen und immer noch ein gültiges Strömungsfeld liefern. Somit lässt sich in dieser Näherung die totale vertikale Strömung im Bohrloch als Summe aus Ruheströmung und induziertem Fluss modellieren.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich einige Aussagen über die Lage der Trennstromflächen folgern. Dabei sei für die folgende Diskussion γ der Anteil der oberen Pumpe an der Gesamtpumprate. Aus der rechten Darstellung der Abb. 5.8, die die Lage der Trennstromflächen zu den zugehörigen γ 's darstellt, lassen sich vier Arbeitsbereiche ablesen:

1. Für Pumpraten $\gamma > \gamma^*$ ist die aufwärts gerichtete Ruheströmung noch nicht kompensiert, und an der unteren Pumpe gilt $C_u = C(0) = \text{konst.}$
2. Für $\gamma^* > \gamma > \gamma_o$ läuft z_γ zwischen $z = 0$ und $z(\gamma_o) < z_u$, wobei $\gamma_o \ni Q(z_o) = 0$.
3. Für $\gamma_o > \gamma > \gamma_u$ teilt sich die Trennstromfläche in einen oberen Ast mit $z_\gamma^1 > z_o$ und einen unteren Ast mit $z_\gamma^2 < z_u$ auf. Es bleibt aber praktisch

zu klären, ob es sich hier wirklich um die Ausbildung von geschlossenen Strömungen zwischen den beiden Trennstromflächen handelt, oder um ein Artefakt, bedingt durch obige Annahmen, so dass sich eventuell nur ein Totwasserbereich ausbildet.

4. Für $\gamma_u > \gamma$ fallen die Trennstromlinien wieder zusammen.

Um nun Bereich 1 zu umgehen und zumindest in den Bereichen 2 und 4 noch einen Dipol-PV herkömmlicher Art zu fahren, ist es notwendig, dass man die Gesamtpumprate beim Versuch entsprechend hoch, aber entsprechend den oben gegebenen Annahmen nicht zu hoch wählen sollte. Für $Q_{ges} \approx 2Q_{max}^R = 2Q^R(z_u)$, mit $Q^R(z)$ als Ruhestromung, ist garantiert, dass mit der unteren Pumpe noch Bereiche oberhalb von z_o erfasst werden können.

Informationen über Schichtkonzentrationen im Bereich 3 sind eigentlich nicht wichtig, da hier im Ruhezustand nur Stoff aus der Bohrung heraus transportiert wird.

Für eine Auswertung interessanter sind die Bereiche 2 und 4, da hier die Einzugsbereiche beider Pumpen an einer gemeinsamen Trennstromfläche enden. Exemplarisch seien hier die Modifikationen des klassischen Dipol-PV für den Bereich 2 hergeleitet.

An der unteren Pumpe gilt weiterhin das klassische Ergebnis

$$c(z_\gamma) = (\gamma - 1) \frac{dC_u}{d\gamma} + C_u.$$

Zur Herleitung der Verhältnisse an der oberen Pumpe betrachte man das Intervall zwischen $z = z_\gamma$ und $z = 1$ stückweise. An der Stelle z_u gilt noch

$$C(z_u)Q(z_u) = \int_{z_\gamma}^{z_u} dz cq, \quad (5.16)$$

bei $z = z_o$ hingegen kann die Stoffkonzentration im Bohrloch sich nicht verändert haben, denn eine Austrittsstelle führt nicht zu Ausdünnungs- oder Anreicherungserscheinungen bei rein advektivem Transport. Somit gilt dort

$$C(z_o)Q(z_o) = C(z_u)Q(z_o) = \frac{Q(z_o)}{Q(z_u)} \int_{z_\gamma}^{z_u} dz cq$$

und damit letztendlich an der oberen Pumpe

$$C_o Q_o = \frac{Q(z_o)}{Q(z_u)} \int_{z_\gamma}^{z_u} dz cq + \int_{z_o}^1 dz cq = \gamma C_o Q_{ges}.$$

Die übliche Differentiation nach γ liefert dann

$$\gamma \frac{dC_o}{d\gamma} + C_o = \frac{Q(z_o)}{Q(z_u)} c(z_\gamma) + \frac{Q(z_o) - Q(z_u)}{Q(z_u)^2} \int_{z_\gamma}^{z_u} dz cq,$$

die Variation der an der Oberfläche gemessenen Konzentration im Abstrom der Pumpe. Die auf der rechten Seite letzterer Gleichung stehenden Größen sind von der Oberfläche her nicht messbar.

Erst eine Flowmetermessung liefert die Werte $Q(z_u)$ und $Q(z_o)$. Mit Hilfe

ionenselektiver Messungen im Bohrloch erhält man sofort $C(z_u)$ und $C(z_\gamma) = c(z_\gamma)$ und damit letztendlich

$$\gamma \frac{dC_o}{d\gamma} + C_o = \frac{Q(z_o)}{Q(z_u)} C(z_\gamma) + \frac{Q(z_o) - Q(z_u)}{Q(z_u)} C(z_u). \quad (5.17)$$

Der Ausdruck auf der linken Seite der Gleichung ist eben der nach Gl. (5.4) aus den Messdaten am oberen Pumpenablauf berechnete Punkt-Konzentrationswert $c(z_\gamma)$ falls keine Ruhestromungen vorliegen. Im Falle von Ausgleichsströmungen im Bohrloch würde man aus den Gln. (5.6) und (5.7) nur scheinbare (Misch-)Konzentrationswerte ermitteln können. Die notwendigen Korrekturen unter Berücksichtigung der Ruhestromung können nach Gl. (5.17) nur über in-situ Konzentrationsmessungen bzw. -bestimmungen erfolgen.

Der kombinierte FLOW/ISE/Dipol-PV kann also als Erweiterung des FLOW/Dipol-PV in Bohrungen mit Ruhestromung fungieren. Redundante Datensätze können für einige Bereiche in der wassererfüllten Bohrung (hier Bereich 2 und 4) aufgenommen werden, so dass ähnlich wie im klassischen Dipol-PV Qualitätskontrollen der Verfahren möglich sind.

Da Ruhestromungen selbst in kurzen Pegelfiltern keine Seltenheit sind, empfiehlt es sich immer, vor Einbau der Pumpen eine FLOW-Ruhemessung vorzunehmen. Der Fehler, den man bei der Bestimmung von Punkt-c-Messungen machen kann, wenn man Ausgleichsströmungen vernachlässigt oder übersieht, kann gemäss

$$\frac{c(z_\gamma, Q^R) - c(z_\gamma, Q^R = 0)}{c(z_\gamma, Q^R = 0)} = \frac{Q^R}{Q(z_u)} \left(1 + \frac{C(z_u)}{C(z_\gamma)} \right)$$

beliebig gross werden.

Kapitel 6

Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine neue Messmethode zur Bestimmung von vertikalen Konzentrationsprofilen in Grundwasserleitern zu entwickeln und in der Praxis anzuwenden.

Zu diesem Zweck wurde eine neue Bohrlochmesssonde gebaut, auf der ionenselektive Elektroden installiert sind, um pH-Wert und Nitrat- und Chloridkonzentrationsprofile in der Bohrlochwassersäule zu messen.

Die für die Messung in einem variablen Milieu notwendigen Kalibrationen der Sensoren wurden in einem eigens konstruierten Bohrlochsimulator durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die neue Messmethode Konzentrationsprofile in einem fliessenden Bohrloch mit einer vertikalen Auflösung im Dezimeterbereich sehr genau nachbilden kann.

Speziell für den Nitratsensor wurden Feldmessungen durchgeführt und die Resultate mit photometrisch bestimmten Konzentrationswerten aus tiefenorientiert gewonnenen Wasserproben punktuell verglichen. Dabei stimmen die Messwerte im Rahmen der Messgenauigkeiten der Methoden gut überein.

Das neue Messverfahren ist eine schnelle Konzentrationsmessmethode. Die installierten Makroelektroden bedürfen jedoch sorgfältiger Konditionierung und reinlicher Pflege, um reproduzierbare Messungen zu gewährleisten. Eine einfachere Handhabung bieten ionenselektive Elektroden auf der Basis von Feldefektttransistoren, sogenannte ISFETs.

Eine Weiterentwicklung der Messsonde sollte auf Basis dieser Elektroden stattfinden. Sie bieten die Möglichkeit zur Verkleinerung der Baugrösse, so dass auf der Sonde gleichzeitig viele Parameter mit Hilfe eines Mikroelektrodenarrays gemessen werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass solche Mikroelektroden keinen Rühreffekt zeigen und somit Strömungskalibrierungen der Sensoren entfallen könnten.

Als mögliche weitere Anwendung für die neue Messmethode kommt das hydrophysikalische bzw. Fluid Logging in Betracht.

Bei dieser Anwendung handelt es sich um ein Bohrlochmessverfahren zur Bestimmung von Wasserwegsamkeiten in Kluftaquiferen oder allgemein Systemen kleinster hydraulischer Leitfähigkeiten. Dabei erfolgt ein Austausch der Bohrlochwassersäule, um einen hohen Salinitätskontrast zwischen Bohrloch- und Formationswässern herzustellen. Danach wird die Messstelle mit gerin-

ger Rate bepumpt. Zu mehreren Zeitpunkten wird das Bohrloch zur Aufnahme von Leitfähigkeitsprofilen befahren, um den Zufluss der Kluftwässer und ihren Transport in der Wassersäule zu dokumentieren. Die zeitliche Entwicklung der Profilkurven erlaubt die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit in verschiedenen Abschnitten des Bohrlochs und damit der Transmissivitäten der das Bohrloch durchsetzenden Klüfte.

Bei geringsten Pumpraten kann durch den Dichteunterschied zwischen ausgetauschter Bohrlochwassersäule und den Formationswässern die i.a. abwärts gerichtete Dichteströmung über den advektiven Transport hin zur Pumpe am Bohrlochkopf dominieren und somit eine Transmissivitätsermittlung erschweren oder unmöglich machen.

Weiterhin sind Lösungserscheinungen, osmotische Druckveränderungen u.ä. an der Bohrlochwand bei Kontakt mit entsalztem Wasser anstelle des Formationswassers möglich, so dass die Bohrlochwand instabil werden und die Bohrung kollabieren kann.

Beim Einsatz einer ionenselektiven Messsonde könnte die Bohrlochwassersäule vor Messbeginn aber durch ein salines Wasser, versetzt mit einem Salz oder Colloid, auf dessen Ladungsträger die Sonde nicht anspricht, ausgetauscht werden. Damit könnten dichtebedingte Verdrängungsprozesse oder Lösungsvorgänge verhindert werden. Gleichzeitig könnte dennoch ein genügend grosser Kontrast zwischen Messionenkonzentration im Bohrloch- und Formationswasser gewährleistet werden.

Anhang A

Quellcode für das Sekantenfitverfahren

Der in Abschnitt 5.1.3 skizzierte Optimierungsalgorithmus für das Sekantenfitverfahren wurde auf einem MacintoshTM Rechner mit Hilfe des Symantec ThinkC 6.0 Compilers in C programmiert. Dabei wurde auf die in [38] angegebenen Routinen für den Marquardt-Levenberg-Algorithmus zurückgegriffen. Lediglich die Dateien `xmrqmin.c`, `mrqmin.c` und `fsekante.c` mussten geändert bzw. neu definiert werden. Der Quellcode, den diese Dateien enthalten, ist hier abgedruckt.

- Die Steuerroutine `xmrqmin`

```
/* Driver for routine mrqmin */

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#define NRANSI
#include "nr.h"
#include "nrutil.h"
/*
    NPT HIER: ANZAHL DER DATENPUNKTE PRO MESSSPUR IM DATENFILE
    MA HIER: ANZAHL DER GEWUENSCHTEN MODELLPARAMETER
    MESSUNGENAUGIGKEIT:
    0.01 LITER/SEK bei der FLOW-,
    1 (5 oder 10) uS/CM bei der LTF-,
    500 uV bei der ISE-Messung
*/
#define NPT 401
#define MA 20
#define MESSUNGENAUGIGKEIT 0.01
#define N 10
/*
    DEFINITION DES SEKANTENZUGES IN DER ROUTINE fsekante()
*/
void fsekante(float x, float a[], float *y, float dyda[], int na);

int main(void)
{
    int i,*ia,iter,itst,j,k,mfit=MA;
```

```

float alamda, chisq, ochisq, *x, *y, *sig, **covar, **alpha;

float dummy, *kk, *m, *a, *olda, *gues, f, covf, covk, **p;
FILE *fp;

ia=ivector(1,MA);
x=vector(1,NPT);
y=vector(1,NPT);
sig=vector(1,NPT);
covar=matrix(1,MA,1,MA);
alpha=matrix(1,MA,1,MA);

kk=vector(0,N);
m=vector(0,N);
a=vector(0,MA);
olda=vector(0,MA);
gues=vector(0,MA);
p=matrix(1,MA,1,MA);
/*
    EINLESEN DER GESCHAETZTEN KNOTEN- UND MODELLFUNKTIONS-
    WERTE UND SPEICHERN IN KK[] UND M[]
*/
if((fp = fopen("guess.dat","r")) == NULL)
    nrerror("Data file guess.dat not found\n");
for(i=0;i<=N;i++){
    fscanf(fp,"%f %f",&kk[i],&m[i]);
}
fclose(fp);
/*
    ANLEGEN DES STARTVEKTORS gues[] SOWIE DES PARAMETERVEKTORS a[],
    DER IM MARQUARDT-LEVENBERG-ALGORITHMUS ITERIERT WIRD
*/
gues[0]=0.0;
gues[N]=0.0;
gues[MA]=0.0;
for(i=1;i<=N-1;i++) {
    gues[i]=kk[i];
    gues[N+i]=(m[i+1]-m[i])/(2*(kk[i+1]-kk[i]))-(m[i]-m[i-1])
        /(2*(kk[i]-kk[i-1])));
    gues[MA] += gues[N+i]*(2*kk[i]-kk[N]-kk[0])/(kk[N]-kk[0]);
    gues[N] += gues[N+i]*(kk[0]-kk[i]);
}
gues[N] += -kk[0]*gues[MA];
for (i=1;i<=mfit;i++) ia[i]=1;
for (i=1;i<=MA;i++) a[i]=gues[i];

/*
    EINLESEN DER DATENDATEI ziseflow.dat,
    DIE TEUFEN-, ISE- UND FLOW-LOG-SPALTEN ENTHAELT
*/
if((fp = fopen("ziseflow.dat","r")) == NULL)
    nrerror("Data file ziseflow.dat not found\n");
/*
    HIER WIRD MIT dummy AN ZWEITER POSITION DAS ISE-LOG nicht GELESEN
*/
for(i=1;i<=NPT;i++){
    fscanf(fp,"%f %f %f",&x[i],&dummy,&y[i]);

```

```

sig[i]=MESSUNGENAUGIGKEIT;
}
fclose(fp);
/*
  ML-ALGORITHMUS MIT LAMBDA-UPDATE, INIT MIT LAMBDA=-1
*/
alamda = -1;
mrqmin(x,y,sig,NPT,a,ia,MA,covar,alpha,&chisq,fsekante,&alamda);
k=1;
itst=0;
/*
  SOLANGE ITERIEREN, BIS SICH CHI2-ZIELFUNKTIONAL NUR NOCH
  WENIG AENDERT ODER DIE BZGL. DER TEUFENLAGE GEORDNETE LISTE
  DER KNOTENPUNKTE UNGEORDNET WIRD
*/
for (;;) {
printf("\n%s %2d %17s %10.4f %10s %9.2e\n","Iteration #",k,
"chi-squared:",chisq,"alamda:",alamda);
for (i=1;i<=MA;i++) {
printf("%9.4f",a[i]);
olda[i]=a[i];
}
printf("\n");
k++;
ochisq=chisq;
mrqmin(x,y,sig,NPT,a,ia,MA,covar,alpha,&chisq,fsekante,&alamda);
if (chisq > ochisq)
itst=0;
else if (fabs(ochisq-chisq) < 0.1)
itst++;
/*
  FALLS z-KNOTEN UNGEORDNET WERDEN, BRECHE AB UND NIMM
  LETZTEN GUELTIGEN a-VEKTOR ALS ITERATIONSZIEL
*/
for(j=1;j<=N-2;j++) {
if( a[1]<kk[0] || a[j+1]<a[j] || kk[N]<a[N-1] || a[j]>kk[N] ) {
itst=10;
for(i=1;i<=MA;i++) a[i]=olda[i];
}
}
/*
  FALLS ITERATIONSZAEHLER itst<6 GEHE ZURUECK ZUM ANFANG DER FOR-SCHLEIFE
*/
if (itst < 6) continue;
/*
  FALLS ITERATIONSZIEL ERREICHT, SETZTE LAMBDA=0 UND BERECHNE
  KLASSISCHES CHI2
*/
alamda=0.0;
mrqmin(x,y,sig,NPT,a,ia,MA,covar,alpha,&chisq,fsekante,&alamda);
printf("\nUncertainties:\n");
for (i=1;i<=MA;i++) printf("%9.4f",sqrt(covar[i][i]));
printf("\n");
/*
  AUSGABE DER Ki, Fi, COV_Ki, COV_Fi
  BRAUCHE DAFUER FUNKTIONALMATRIX P, DIE VOM (K,A)-RAUM DER KNOTEN UND
  STEIGUNGSPARAMETER IN DEN (K,F)-RAUM DER KNOTEN

```

```

        UND MODELLFUNKTIONSWERTE ABBILDET
*/
for(i=1;i<=MA;i++) {
for(j=1;j<=MA;j++) p[i][j]=0.0;
}
for(i=1;i<=N-1;i++) {
p[i][i]=1.0;
p[N+i][i]=a[MA];
p[N][i]=a[MA]+a[N+i];
p[MA][i]=a[MA]-a[N+i];
for(j=i+1;j<=N-1;j++) {
p[N+i][j]=a[MA]+a[N+j];
p[N+j][i]=a[MA]-a[N+j];
}
}
p[N][N]=1.0;
p[MA][N]=1.0;
p[N][MA]=kk[0];
p[MA][MA]=kk[N];
for(i=1;i<=N-1;i++) {
p[N+i][N]=1.0;
p[N+i][MA]=a[i];
for(j=1;j<=N-1;j++) {
p[N][N+j]=fabs(kk[0]-a[j]);
p[MA][N+j]=fabs(kk[N]-a[j]);
p[N+i][N+j]=fabs(a[i]-a[j]);
}
}
}

/*
        AUSGABE DER STUETZPUNKTE (K,F) UND DER DAZUGEHÖRIGEN VARIANZEN
        DES OPTIMALEN SEKANTENZUGES IN DIE DATEI afit.dat
*/
if((fp = fopen("afit.dat","w")) == NULL)
nrerror("Output data file could not be created\n");
fprintf(fp,"%12s %10.3f\n","chi-squared:",chisq);
fprintf(fp,"%8s %8s %8s %8s\n","z","sigma(z)","f(z)","sigma(f)");

/*
        BERECHNUNG DER VARIANZEN IM (K,F)-RAUM
*/

f=a[N]+a[MA]*kk[0];
for(j=1;j<=N-1;j++) {
f += a[N+j]*fabs(kk[0]-a[j]);
}
covf=0.0;
for(j=1;j<=MA;j++) {
for(k=1;k<=MA;k++) covf += p[N][j]*p[N][k]*covar[j][k];
}
if(covf<0.0)
nrerror("f-Varianz kleiner Null\n");
fprintf(fp,"%8.2f %8.2f %8.3f %8.3f\n",kk[0],0.0,f,sqrt(covf));
for(i=1;i<=N-1;i++) {
f=a[N]+a[MA]*a[i];
covf=0.0;
covk=0.0;
for(j=1;j<=N-1;j++) {

```

```

f += a[N+j]*fabs(a[i]-a[j]);
}
for(j=1;j<=MA;j++) {
for(k=1;k<=MA;k++) {
covk += p[i][j]*p[i][k]*covar[j][k];
covf += p[N+i][j]*p[N+i][k]*covar[j][k];
}
}
if(covf<0.0)
nrerror("f-Varianz kleiner Null\n");
if(covk<0.0)
nrerror("k-Varianz kleiner Null\n");
fprintf(fp,"%8.2f %8.2f %8.3f %8.3f\n",a[i],sqrt(covk),f,sqrt(covf));
}
f=a[N]+a[MA]*kk[N];
for(j=1;j<=N-1;j++) {
f += a[N+j]*fabs(kk[N]-a[j]);
}
covf=0.0;
for(j=1;j<=MA;j++) {
for(k=1;k<=MA;k++) covf += p[MA][j]*p[MA][k]*covar[j][k];
}
if(covf<0.0)
nrerror("f-Varianz kleiner Null\n");
fprintf(fp,"%8.2f %8.2f %8.3f %8.3f\n",kk[N],0.0,f,sqrt(covf));
fclose(fp);
break;
}
free_matrix(alpha,1,MA,1,MA);
free_matrix(covar,1,MA,1,MA);
free_vector(sig,1,NPT);
free_vector(y,1,NPT);
free_vector(x,1,NPT);
free_ivector(ia,1,MA);
free_vector(kk,0,N);
free_vector(m,0,N);
free_vector(a,0,MA);
free_vector(olda,0,MA);
free_vector(gues,0,MA);
free_matrix(p,1,MA,1,MA);
return 0;
}
#undef NRANSI

```

- Der ML-Optimierungsalgorithmus `mrqmin`

```

#define NRANSI
#include "nrutil.h"
/*
    A-PRIORI MODELLUNGENAUGIGKEITEN HIER:
    TEUFENLAGE DER KNOTEN +/-0.5 m
    STEIGUNGSPARAMETER +/-5.0 1/s/m
*/
#define SIGK 0.5
#define SIGA 5.0

void mrqmin(float x[], float y[], float sig[], int ndata, float a[], int ia[],

```

```

    int ma, float **covar, float **alpha, float *chisq,
void (*funcs)(float, float [], float *, float [], int), float *alamda)
{
    void covsrt(float **covar, int ma, int ia[], int mfit);
    void gaussj(float **a, int n, float **b, int m);
    void mrqcof(float x[], float y[], float sig[], int ndata, float a[],
    int ia[], int ma, float **alpha, float beta[], float *chisq,
    void (*funcs)(float, float [], float *, float [], int));
    int j,k,l,m;
    static int mfit;
    static float ochisq,*atry,*beta,*da,**oneda;

    int N=ma/2;
    float b;

    if (*alamda < 0.0) {
        atry=vector(1,ma);
        beta=vector(1,ma);
        da=vector(1,ma);
        for (mfit=0,j=1;j<=ma;j++)
            if (ia[j]) mfit++;
        oneda=matrix(1,mfit,1,1);
        *alamda=1.0;
        mrqcof(x,y,sig,ndata,a,ia,ma,alpha,beta,chisq,funcs);
        ochisq=(*chisq);
        for (j=1;j<=ma;j++) atry[j]=a[j];
    }
    for (j=0,l=1;l<=ma;l++) {
        if (ia[l]) {
            for (j++,k=0,m=1;m<=ma;m++) {
                if (ia[m]) {
                    k++;
                    covar[j][k]=alpha[j][k];
                }
            }
        }
    }
/*
    HIER NUN EINFUEHRUNG DER MODELL-GEWICHTE
    IN DEN MODIFIZIERTEN ML-ALGORITHMUS
*/
    if(j<N) b=1/(SIGK*SIGK);
    else b=1/(SIGA*SIGA);
    covar[j][j]=alpha[j][j]+(*alamda)*b;
/*    covar[j][j]=alpha[j][j]*(1.0+(*alamda)); ORIGINALZEILE AUS NR-C */
    oneda[j][1]=beta[j];
}
}
gaussj(covar,mfit,oneda,1);
for (j=1;j<=mfit;j++) da[j]=oneda[j][1];
if (*alamda == 0.0) {
    covsrt(covar,ma,ia,mfit);
    free_matrix(oneda,1,mfit,1,1);
    free_vector(da,1,ma);
    free_vector(beta,1,ma);
    free_vector(atry,1,ma);
    return;
}
for (j=0,l=1;l<=ma;l++)

```

```

    if (ia[l]) atry[l]=a[l]+da[++j];
    mrqcof(x,y,sig,ndata,atry,ia,ma,covar,da,chisq,funcs);
    if (*chisq < ochisq) {
        *alamda *= 0.1;
        ochisq=(*chisq);
        for (j=0,l=1;l<=ma;l++) {
            if (ia[l]) {
                for (j++,k=0,m=1;m<=ma;m++) {
                    if (ia[m]) {
                        k++;
                        alpha[j][k]=covar[j][k];
                    }
                }
                beta[j]=da[j];
                a[l]=atry[l];
            }
        }
        } else {
        *alamda *= 10.0;
        *chisq=ochisq;
        }
    }
}
#undef NRANSI

```

- Der Sekantenzug `fsekante`

```

/*
    ROUTINE fsekante, IN DER NACH UEBERGABE DER TEUFE x
    UND DES PARAMETERVEKTORS a[] DIE FUNKTIONSWERTE y
    SOWIE DIE WERTE DER JACOBI-DETERMINANTE dyda[] BERECHNET WERDEN
*/
#include <math.h>

void fsekante(float x, float a[], float *y, float dyda[], int na)
{
    int n;
    int N=na/2;
    float J;

    *y=a[N]+a[na]*x;
    dyda[N]=1;
    dyda[na]=x;
    for(n=1;n<N;n++) {
        *y += a[N+n]*fabs(x-a[n]);
        J = x<a[n]?-1.0:1.0;
        dyda[n] = -J*a[N+n];
        dyda[N+n] = fabs(x-a[n]);
    }
}

```


Literaturverzeichnis

- [1] Daniel Ammann. *Ion-Selective Microelectrodes: Principles, Design, and Application*. Springer, Berlin, 1986
- [2] Sir Geoffrey Taylor. *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*. Proc. Roy. Soc. London, Series A-219, 186-203 (1953)
- [3] Sir Geoffrey Taylor. *The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe*. Proc. Roy. Soc. London, Series A-223, 446-468 (1954)
- [4] Sir Geoffrey Taylor. *Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion*. Proc. Roy. Soc. London, Series A-225, 473-477 (1954)
- [5] R. Aris. *On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing Through a Tube*. Proc. Roy. Soc. London, Series A-235, 67-77 (1956)
- [6] F.V. Hale, C.F. Tsang. *A Code to Compute Borehole Fluid Conductivity Profiles with Multiple Feed Points*. NAGRA Technischer Bericht NTB 88-21. Nagra, Baden (CH), 1988
- [7] C.F. Tsang. Persönliche Mitteilung. LBNL, Berkeley CA, 1995.
- [8] P. Hufschmied. *Ermittlung der Durchlässigkeit von Lockergesteins-Grundwasserleitern, eine vergleichende Untersuchung verschiedener Feldmethoden*. Dissertation, ETH Zürich, 1983
- [9] P. Blümli, P. Hufschmied. *Fluid Logging in Tiefbohrungen*. Nagra informiert 3 & 4, 24 (1989)
- [10] Jürgen Zierep. *Grundzüge der Strömungslehre*. Springer Verlag, Berlin, 1993
- [11] Darwin V.Ellis. *Well Logging For Earth Scientists*. Elsevier, New York, 1987
- [12] Atlas Wireline Services. *AWS Log Interpretation Charts*. Western Atlas international Inc., Houston TX, 1985
- [13] Schlumberger Wireline & Testing. *Schlumberger Log Interpretation Charts*. Schlumberger, Houston TX, 1994

- [14] Charles Willard Fetter. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan, New York, 1992
- [15] Jean-Pierre Sauty. *An Analysis of Hydrodispersive Transfer in Aquifers*. Water Resources Research 16, Nr. 12, 2019-32 (1980)
- [16] WTW *Elektrodenhandbuch*. WTW Weilheim, 1988
- [17] Karl Cammann, Helmuth Galster. *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*. 3.Aufl. Springer Verlag, Berlin, 1996
- [18] D.P.H. Laxen. *A Specific Conductance Method for Quality Control in Water Analysis*. Water Research 11, 91-94 (1977)
- [19] D. Maier, A. Grohmann. *Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer und deren Leitfähigkeit*. Z. Wasser Abwasser Forschung 10, 9-12 (1977)
- [20] B. Müller, P.C. Hauser. *Effect of Pressure on the Potentiometric Response of Ion-Selective Electrodes and Reference Electrodes*. Analytica Chimica Acta 320, 69 (1996) (preprint)
- [21] M. Whitfield. *Electrochim. Acta* 15, 83 (1970)
- [22] A. Distéche. *Rev. Sci. Instrument.* 30, 474 (1959)
- [23] A. Distéche, S. Distéche. *J. Electrochem. Soc.* 112, 350 (1965)
- [24] W. Stumm, J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry*. 3.Aufl. Wiley, New York, 1996
- [25] Alun Evans. *Potentiometry and Ion Selective Electrodes*. Wiley, Chichester, 1995
- [26] D.W. Marquardt. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11, 431-441 (1963)
- [27] D. Oldenbourgh. *Graduate Course on Non-Linear Inverse Problems*. Dept. Geophysics and Astronomy, UBC Vancouver, 1990
- [28] K. Möhring. *Z. Elektrochem.* 59, 102-114 (1955)
- [29] W. Nernst. *Z. Phys. Chem.* 4, 129-181 (1889)
- [30] B.P. Nikolski, Schulz, Belijustininin. In *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, G. Eisenmann (ed). M. Decker, New York, 1967
- [31] A. Lewensteam, A. Hulanacki. *Ion Sel. El. Rev.* 12, 161-201 (1990)
- [32] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1970
- [33] A.J. deBethune. *J. Electrochem. Soc.* 102, 288c-292c (1955)
- [34] DIN 19264. pH-Messung, Bezugselektroden. Beuth, Berlin, 1985

- [35] *Ionenselektive Elektroden*. Dr. W. Ingold KG, Frankfurt, 1991
- [36] P.L. Bailey. *Analysis With Ion Selective Electrodes*. 2.Aufl. Heyden, London, 1980
- [37] Michael C. Rapp. *Entwicklung und Anwendung einer neuen Probenahme-technik*. Diplomarbeit, IUP Universität Heidelberg, 1995
- [38] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*. 2.Aufl. Cambridge University Press, Cambridge, 1992
- [39] P. Lancaster, K. Šalkauskas. *Curve and Surface Fitting*. Academic Press, London, 1990
- [40] B. Müller. Persönliche Mitteilung. EAWAG, Kastanienbaum (CH), 1996
- [41] L. Kolditz. *Anorganikum*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974
- [42] W. Feuerstein, J. Grimm-Strele. *Plausibilitätstests für eine routinemäßige Erfassung von Grundwasserbeschaffenhkeitsdaten*. Vom Wasser 73, 375-398 (1989)
- [43] Dresser Atlas. *Kompaktkurs Bohrlochmesskunde*. Sonnenberg (D), Oktober 1986
- [44] DVWG Regelwerk. *Geophysikalische Untersuchungen in Bohrlöchern und Brunnen zur Erschließung von Grundwasser*. Techn. Mitt. W 110, Juni 1990
- [45] Y.I. Gorbachev. *Well Logging*. Wiley, Chichester, 1995
- [46] J. Bear, A. Verruijt. *Modeling Groundwater Flow and Pollution*. Reidel Publ. Company, Dordrecht, 1987
- [47] R.L. Cooley, A.B. Cunningham. *Consideration of Total Energy Loss in Theory of Flow to Wells*. J. Hydrol. 43, 161-184 (1979)
- [48] A.K. Louis. *Inverse und schlecht gestellte Probleme*. Teubner, Stuttgart, 1989

Danksagung

Ich danke all denen, die meine Launen und Ideen ertragen und kommentiert haben.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Zürich, den 27.5.1997

Unterschrift